

Synthese partiell fluorierter Acene, DNTTs und Monomere für *on-surface*-Synthesen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Matthias Wolfgang Tripp

aus Frankenberg (Eder)

Marburg (Lahn) 2021

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von September 2017 bis Mai 2021 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Anleitung von Prof. Dr. Ulrich Koert angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
(Hochschulkennziffer 1180)

als Dissertation angenommen am: 29.06.2021

Erstgutachter: Prof. Dr. Ulrich Koert

Zweitgutachter: Prof. Dr. Paultheo von Zezschwitz

Tag der Disputation: 07.07.2021

Matthias Wolfgang Tripp

geb. 02.12.1991 in Frankenberg (Eder)

Wissenschaftlicher Werdegang

- 09/2017-05/2021 Promotionsstudium, Philipps-Universität Marburg
Arbeitsgruppe Prof. Dr. U. Koert
- 10/2014-07/2017 Masterstudium Chemie, Philipps-Universität Marburg
Masterarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. U. Koert:
„Untersuchungen zu transannularen Reaktionen an einem ungesättigten
zehn-gliedrigen β -Hydroxylacton“
- 10/2011-09/2014 Bachelorstudium Chemie, Philipps-Universität Marburg
Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. E. Meggers:
„Darstellung neuartiger Liganden zur Verbesserung der Zellpermeabilität
von Rhodium-haltigen Kinase-Inhibitoren“
- 08/2002-05/2011 Abitur, Edertalschule, Frankenberg (Eder)

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:

P. E. Hofmann, M. W. Tripp, D. Bischof, Y. Grell, A. L. C. Schiller, T. Breuer, S. I. Ivlev, G. Witte, U. Koert: „Unilaterally Fluorinated Acenes: Synthesis and Solid State Properties“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 16501–16505. (geteilte Erstautorenschaft)

M. W. Tripp, U. Koert: „Synthesis of 6,13-Difluoropentacene“, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, 16, 2136–2140.

M. W. Tripp, D. Bischof, M. Dreher, G. Witte, U. Koert: „Synthesis and Molecular Properties of Partially Fluorinated DNTTs“, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 1295-1304.

Q. Fan, L. Yan, M. W. Tripp, O. Krejčí, S. Dimosthenous, S. R. Kachel, M. Chen, A. S. Foster, U. Koert, P. Liljeroth, J. M. Gottfried: “Biphenylene Network: A Nonbenzenoid Carbon Allotrope”, *Science* **2021**, 372, 852-856.

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr. Ulrich Koert für die hervorragende Betreuung und spannende Aufgabenstellung meiner Dissertation bedanken. Die wissenschaftliche Unterstützung, erstklassige Ausstattung des Labors und freie Hand in der Gestaltung meiner Synthesen formten optimale Rahmenbedingungen, um mich fachlich weiterentwickeln zu können.

Prof. Dr. Paultheo von Zezschwitz möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie für die Mitgestaltung unseres Seminars und interessanten „Problems“ danken.

Den Mitgliedern der Servicelabors für NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse danke ich für die zügigen und zuverlässigen Messungen meiner Proben.

Martina Pfeiffer danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und schnelle Bearbeitung organisatorischer und administrativer Angelegenheiten, die mir den Laboralltag enorm erleichtert haben.

Ich danke Marcus Müller für seine synthetische Unterstützung, die mir das Bearbeiten von langen Synthesesequenzen erleichtert hat.

Weiterhin möchte ich mich bei allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises Koert bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei Philipp Hofmann für unsere erfolgreiche Zusammenarbeit im Bereich der fluorierten Acene. Meinen Laborkollegen Lukas Zygalski, Christoph Middel, Lars Selter und Marcus Müller danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen, angenehme Arbeitsatmosphäre im Labor und die ein oder andere Runde Doppelkopf. Jannick Meinecke und Philipp Hofmann möchte ich für die Zusammenarbeit und gemeinsam verbrachte Zeit auf Tagungen im Rahmen des SFB danken.

Ebenso möchte ich den aktiven Mitgliedern des Arbeitskreises Paul Beller, Juliane Gaß, Niklas Klangwart, Stephan Weidemüller, Veronika Schmalz, Jana Ullrich, Carolin Kalff und Yingling „Evelyn“ Zhang für die Unterstützung im Laboralltag, fachliche Diskussionen und die gelegentlichen Feierabendbiere danken. Bei den ehemaligen Mitgliedern Michel Blitz, Eric Kerste, Peter Sušnik, Frederic Wagner, Ahmed Merabet, Timon Kurzawa, Oliver Czech, Theodor Peez und Paul Nikodemiak möchte ich mich für die herzliche Aufnahme in die Gruppe und lehrreichen Gespräche bedanken.

Meinen Bachelor- und Vertiefungsstudenten Jesko Kaiser, Chun-Ho Ip, Ruth Kenmogne und Tjark Volke danke ich für ihre Zusammenarbeit und tatkräftige Unterstützung bei meinen Projekten.

Den Mitgliedern des Fachbereichs Physik Prof. Dr. Gregor Witte, Dr. Tobias Breuer, Daniel Bischof und Maximilian Dreher, sowie der Arbeitsgruppe Gottfried danke ich für die fruchtbare Kooperation im Rahmen des SFB.

Damian Söte und Dennis Klee möchte ich für unsere gemeinsam verbrachte Zeit innerhalb und außerhalb der Uni seit dem ersten Semester danken. Ebenso danke ich Philipp Steinlandt, Jannick

Meinecke und Oliver Pilgram für eure nicht nur fachliche Unterstützung und die niemals versiegende Quelle an guten (und schlechten) Sprüchen.

Meinen Freunden außerhalb der Uni, meiner Familie und ganz besonders meinen Eltern möchte ich für die Ablenkung vom Laboralltag und den immerwährenden Zuspruch, die dieses Studium überhaupt erst ermöglicht haben, danken.

Mein größter Dank gilt meiner Freundin Yvonne Grell. Deine bedingungslose Unterstützung und Warmherzigkeit konnten mich in den schwierigen Phasen des Studiums immer wieder aufbauen.

Ich danke dir für die wunderbaren sieben Jahre und freue mich auf unsere gemeinsame Zukunft.

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl	DIPEA	Di- <i>iso</i> -propylethylamin
AGNR	<i>armchair graphene nanoribbons</i>	DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
AIBN	Azobis- <i>iso</i> -butyronitril	DME	1,2-Dimethoxyethan
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>	DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
aq.	<i>aqueous</i>	DMSO	Dimethylsulfoxid
ar.	aromatisch	DNTT	Dinaphthothienothiophen
atm	physikalische Atmosphäre	dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen
BPR	<i>biphenylene ribbon</i>	dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan
brsm	<i>based on recovered starting material</i>	EI	<i>electron ionization</i>
Bu	Butyl	eq.	Äquivalente
BuLi	Butyllithium	ESI	<i>electrospray ionization</i>
calcd.	<i>calculated</i>	Et	Ethyl
CCDC	<i>Cambridge crystallographic data centre</i>	<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (und andere)
COD	1,5-Cyclooctadien	exzi	exzitonisch
CPME	Cyclopentylmethylether	FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	FVP	Flash-Vakuum-Pyrolyse
dba	Dibenzylidenaceton	HBC	Hexabenzocoronen
DBPO	Dibenzoylperoxid	HFIP	Hexafluor- <i>iso</i> -propanol
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
DC	Dünnschichtchromatographie	HMDS	Hexamethyldisilazan
DCE	1,2-Dichlorethan	HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon	HR-MS	<i>high resolution mass spectrometry</i>
DFT	<i>density-functional theory</i>	HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
DIBAH	Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid	<i>J</i>	Kopplungskonstante
DIPA	Di- <i>iso</i> -propylamin		

LDA	Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamid	PFPP	Poly(2,5-difluor- <i>p</i> -phenylen)
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>	Ph	Phenyl
M	Molmasse; molar (mol/L)	pin	Pinakol
m.p.	<i>melting point</i>	ppm	<i>parts per million</i>
m/z	Masse pro Ladung	PPP	Poly- <i>p</i> -phenylen
max	Maximum	PPS	Polyphosphorsäure
mCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure	PPV	Poly- <i>p</i> -phenylenvinylen
Me	Methyl	Pr	Propyl
MEP	molekulares elektrostatisches Potenzial	PT	Polythiophen
Mes	Mesityl	PTCDA	Perylentetracarbonsäuredi-anhydrid
MOM	Methoxymethyl	q.	quartär
Ms	Methansulfonat	quant.	quantitativ
MW	Mikrowelle	R	Rest
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid	R _f	Retentionsfaktor
nc-AFM	<i>non-contact atomic force microscopy</i>	RT	Raumtemperatur
NEXAFS	<i>near-edge x-ray absorption fine structure</i>	sat.	<i>saturated</i>
NfF	Perfluor-1-butansulfonyl-fluorid	S _N	nukleophile Substitution
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid	STM	<i>scanning tunneling microscopy</i>
NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid	STS	<i>scanning tunneling spectroscopy</i>
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>	TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-yl- <i>N</i> -oxyl
OFET	<i>organic field effect transistor</i>	TET	Tetracen
OLED	<i>organic light emitting diode</i>	Tf	Trifluormethansulfonat
olef.	olefinisch	TFA	Trifluoressigsäure
PAH	<i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i>	TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
PEN	Pentacen	THF	Tetrahydrofuran
PF	Polyfluoren	TIPS	Tri- <i>iso</i> -propylsilyl
PFP	Perfluorpentacen	TLC	<i>thin layer chromatography</i>
		TMEDA	Tetramethylethylendiamin
		TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
		TMS	Trimethylsilyl

Ts	<i>para</i> -Toluolsulfonat	δ	chemische Verschiebung
TTF	Tetrathiofulvalen	λ	Wellenlänge
UV/Vis	<i>ultraviolet/visible</i>	μ	Ladungsträgermobilität; Mikro
wt%	Gewichtsprozent	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>	ρ	spezifischer elektrischer Widerstand; Dichte

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1 Organische Halbleiter und ihre Anwendungsgebiete.....	1
1.2 Kristallstrukturen und Ladungsträgermobilitäten von Tetracenen.....	4
1.3 Synthese und Eigenschaften funktionalisierter Pentacene	7
1.4 Synthese und Eigenschaften von DNTTs	13
1.5 Aufbau von PAHs durch HF-zipping und on-surface-Synthesen	17
2. Zielsetzung	25
3. Ergebnisse und Diskussion.....	27
3.1 Synthese partiell fluorierter Acene	27
3.2 Synthese funktionalisierter DNTTs.....	60
3.3 Synthese partiell fluorierter Monomere für on-surface-Synthesen	94
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	104
5. Summary and Outlook	108
6. Experimenteller Teil	112
6.1 Allgemeine Hinweise	112
6.2 Synthesis of Ligands and Reagents.....	116
6.3 Synthesis of F ₆ PEN.....	120
6.4 Synthesis of F ₅ TET.....	144
6.5 Synthesis of F ₃ TET.....	157
6.6 Synthesis of F ₂ PEN.....	169
6.7 Synthesis of F ₈ DNTT	176
6.8 Synthesis of F ₄ DNTT	189
6.9 Synthesis of a Push-Pull-DNTT.....	196
6.10 Towards the Synthesis of F ₆ DNTT.....	210
6.11 Towards the Synthesis of N ₆ DNTT	220
6.12 Synthesis of Partially Fluorinated Monomers for on-surface-Syntheses	228

7. Crystal Structures	236
7.1 1,2,10,11,12,14-Hexafluoropentacene / 1,2,9,10,11-Pentafluorotetracene	236
8. Literatur.....	238

1. Einleitung

1.1 Organische Halbleiter und ihre Anwendungsgebiete

Im Zuge der Digitalisierung hat sich die Halbleitertechnologie zu einem rapide wachsenden Feld mit konstanter Nachfrage nach neuartigen Materialien entwickelt. In den letzten Jahrzehnten haben sich dabei die organischen Halbleiter aufgrund ihrer kostengünstigen Herstellung, ihres geringen Gewichtes und der einfachen lösungsbasierten Verarbeitung als leistungsfähige und flexible Alternative zu den klassischen anorganischen Vertretern herauskristallisiert.^[1,2] Durch die vielseitigen Möglichkeiten der organischen Synthese können neue Materialien gezielt entworfen und hergestellt werden, was interessante Anwendungen in verschiedenen Bereichen eröffnet. Beispielsweise können organische Halbleiter als elektrolumineszente Bauteile in organischen Leuchtdioden („*organic light emitting diodes*“, OLEDs) eingesetzt werden, um leistungsfähige Bildschirme für Fernseher und Computer zu erhalten.^[3] Aufgrund ihrer Materialeigenschaften und milden Verarbeitungsbedingungen können OLEDs im Gegensatz zu anorganischen Varianten auf flexible Oberflächen aufgebracht werden, sodass biegsame Displays angefertigt werden können (siehe Abbildung 1).^[4]

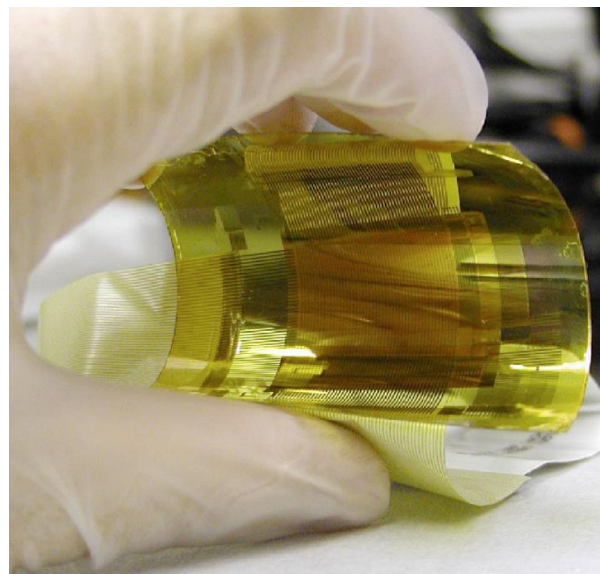


Abbildung 1: Auf OLEDs basierendes biegsames Display.^[4]

Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich für organische Halbleiter sind organische Feldeffekttransistoren („*organic field effect transistors*“, OFETs).^[5–7] Der Aufbau eines solchen Transistors ist in Abbildung 2 dargestellt.^[6] Dabei ist eine *gate*-Elektrode auf einem Substrat mit einer Planarisierungsschicht angebracht. Die *gate*-Elektrode ist durch eine dielektrische Isolatorschicht von dem entsprechenden organischen Halbleitermaterial abgetrennt. Bei einem *top*-

contact-Aufbau (wie in diesem Beispiel) sind die *source*- und *drain*-Kontakte auf der Halbleiterschicht angebracht, während sie in einem *bottom-contact*-Aufbau in die Halbleiterschicht eingebettet sind.^[8] Durch Anlegen einer Spannung an der *gate*-Elektrode kann nun der Ladungstransport in dem organischen Halbleiter von der *source*-Elektrode zur *drain*-Elektrode initiiert werden, wodurch zwischen einem An- und einem Aus-Zustand des OFETs unterschieden werden kann.^[8]

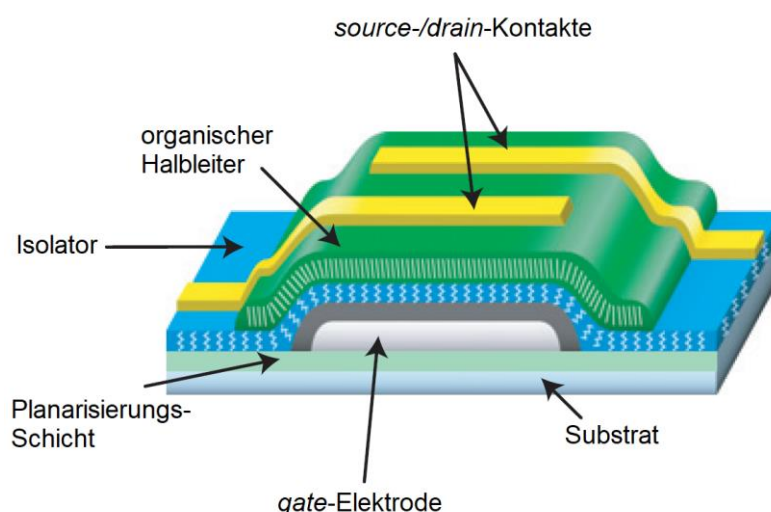
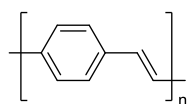


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines top-contact OFETs.^[6]

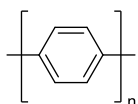
Neben Anwendungsbereichen wie Displaytechnologie und Sensorik können OFETs genutzt werden, um die Ladungsträgermobilität μ (in $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) und damit die Qualität neuartiger organischer Halbleiter zu quantifizieren.^[6,8,9] Es wird zwischen *p*-Halbleitern, die Elektronendefekte („Löcher“) transportieren können und *n*-Halbleitern, die Elektronen leiten, unterschieden. Dabei findet der Ladungstransport in allen Fällen innerhalb des π -Systems der konjugierten Moleküle statt. Für den intermolekularen Ladungstransport von Löchern oder Elektronen ist demnach die Festkörperstruktur und die energetische Lage der HOMO- und LUMO-Orbitale für eine optimale Überlappung der π -Systeme maßgeblich.^[2,9,10] Weiterhin werden organische Halbleiter in konjugierte Polymere und kleine organische Moleküle eingeteilt (siehe Abbildung 3).^[9] Im Bereich der polymeren organischen Halbleiter sind Poly-*p*-phenylenvinyl (1, PPV),^[11,12] Poly-*p*-phenyl (2, PPP),^[13] sowie Polyfluoren (3, PF)^[14] und Polythiophen (4, PT)^[15,16] als wichtige Vertreter zu nennen. Sie bilden oftmals amorphe Dünnschichten und sind daher in der Fabrikation von OLEDs weit verbreitet.^[3] Interessante Verbindungen aus dem Gebiet der molekularen organischen Halbleiter sind die linearen Acene 5,^[8] sowie die Dinaphthothienothiophene (6, DNTTs),^[17] die im Laufe dieser Arbeit noch genauer beleuchtet werden sollen. Eine weitere vielversprechende Verbindungsklasse stellen die Oligothiophene 7 dar;^[18] hervorzuheben ist dabei das Sexithiophen ($n = 4$), das eine hohe Ladungsträgermobilität

aufweist.^[19,20] Weitere Vertreter sind Tetrathiofulvalen (**8**, TTF),^[21,22] Perylentetracarbonsäuredianhydrid (**9**, PTCDA),^[23] das C₆₀-Fulleren (**10**),^[24,25] das vom Tetracen abgeleitete Rubren (**11**),^[26,27] das diskotische Hexabenzocoronon (**12**, HBC)^[28] sowie Phthalocyanin-Komplexe des Typs **13**.^[29] Der Vorteil von molekularen organischen Halbleitern liegt darin, dass diese hochgradig geordnete Einkristalle bilden können, deren Verarbeitung zu leistungsstarken OFETs führt.^[9]

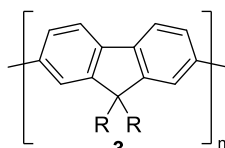
polymere Halbleiter



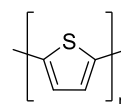
1
PPV



2
PPP

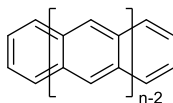


3
PF

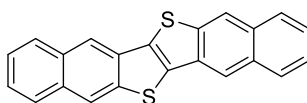


4
PT

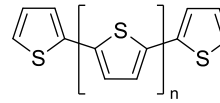
molekulare Halbleiter



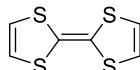
5
Acene



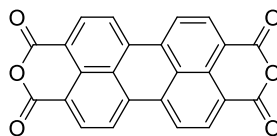
6
DNTT



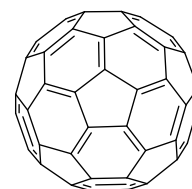
7
Oligothiophene



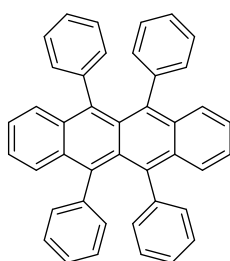
8
TTF



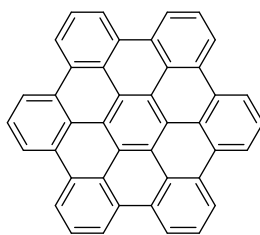
9
PTCDA



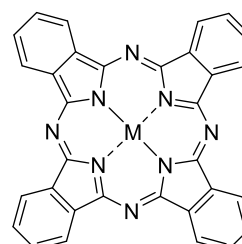
10
C₆₀-Fulleren



11
Rubren



12
HBC

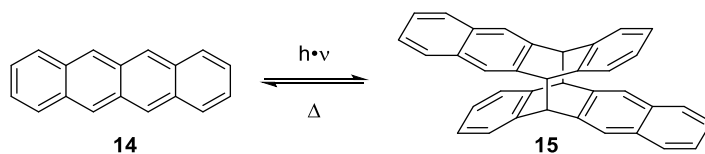


13
Phthalocyanine

Abbildung 3: Beispiele für polymere und molekulare organische Halbleiter.

1.2 Kristallstrukturen und Ladungsträgermobilitäten von Tetracenen

Die am besten untersuchte Verbindungsklasse im Bereich der molekularen Halbleiter sind die linearen Acene, die sich durch die niedrigste Anzahl an CLAR-Sextetts pro aromatischen Ring auszeichnen.^[30] Während Benzol, Naphthalin und Anthracen noch aus Erdöl isoliert werden können,^[31] müssen die höheren Homologen ab dem Tetracen (**14**, TET) gezielt synthetisiert werden.^[32,33] Da die HOMO-LUMO-Lücke mit wachsender Anzahl an konjugierten Ringen immer kleiner wird, sind vor allem die längeren Oligomere interessant für Anwendungen in elektronischen Bauteilen.^[8] Jedoch nehmen die Stabilität und auch die Löslichkeit in der Reihe der Acene rapide ab. So kann schon TET **14**, ein oranger Feststoff der Licht im sichtbaren Bereich absorbiert,^[34] unter Lichteinstrahlung ein sogenanntes Schmetterlings-Dimer **15** bilden (siehe Schema 1). Das farblose Dimer **15** kann jedoch durch Erhitzen wieder in TET **14** überführt werden.^[35]



Schema 1: Lichtinduzierte Dimerisierung von Tetracen **14**.

In der Kristallstruktur von TET **14** ist die für Acene typische Fischgräten-Struktur zu beobachten (siehe Abbildung 4).^[10,36] Diese beruht auf der *edge-to-face*-Wechselwirkung der elektronenarmen Ränder mit den elektronenreichen Kern benachbarter Moleküle. Durch OFET-Messungen mit TET-Einkristallen konnte eine Ladungsträgermobilität von $\mu = 1.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt werden.^[37]

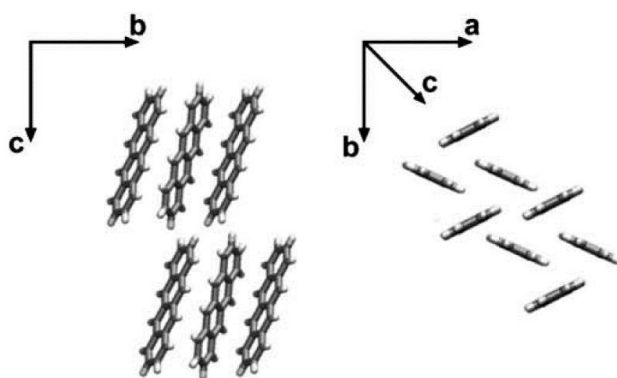
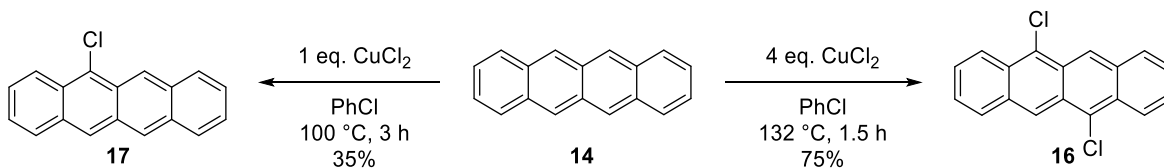


Abbildung 4: Kristallstruktur von TET **14**.^[10]

In einer Arbeit von BAO *et al.* wurden die Effekte von Chlorsubstituenten auf die Kristallstruktur und Ladungsträgermobilität von Tetracen-Derivaten untersucht.^[38] Dazu wurde TET **14** mit vier Äquivalenten Kupfer(II)chlorid in Chlorbenzol unter Reflux-Bedingungen zu 5,11-Dichlor-

tetracen (**16**) umgesetzt.^[39] Durch Drosselung der Temperatur auf 100 °C und Reduzierung auf ein Äquivalent Kupfer(II)chlorid konnte weiterhin 5-Chlortetracen (**17**) dargestellt werden (siehe Schema 2).^[38]



Schema 2: Synthese von partiell chlorierten Tetracen-Derivaten von BAO et al.

Die Kristallstrukturen der partiell chlorierten Tetracen-Derivate sind in Abbildung 5 dargestellt. Es wurde beobachtet, dass 5-Chlortetracen (**17**) analog zu TET **14** in einer Fischgräten-Struktur kristallisiert. Dabei ergaben Messungen mit Einkristall-OFETs eine Ladungsträgermobilität von $\mu = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Interessanter Weise wurde beim 5,11-Dichlortetracen (**16**) π -stacking entlang der kristallographischen a -Achse beobachtet.^[38] Dies ist im Einklang mit einer Arbeit von DESIRAJU *et al.*, in der beschrieben wird, dass die Halogenierung von Aromaten π - π -Wechselwirkungen fördert.^[40] Die abweichende Festkörperstruktur hat dabei eine signifikante Auswirkung auf die elektronischen Eigenschaften des 5,11-Dichlor-tetracens (**16**). Es konnten Ladungsträgermobilitäten von $\mu = 1.6 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt werden, was einer Steigerung von mehr als vier Größenordnungen im Vergleich zu 5-Chlortetracen (**17**) entspricht.^[38]

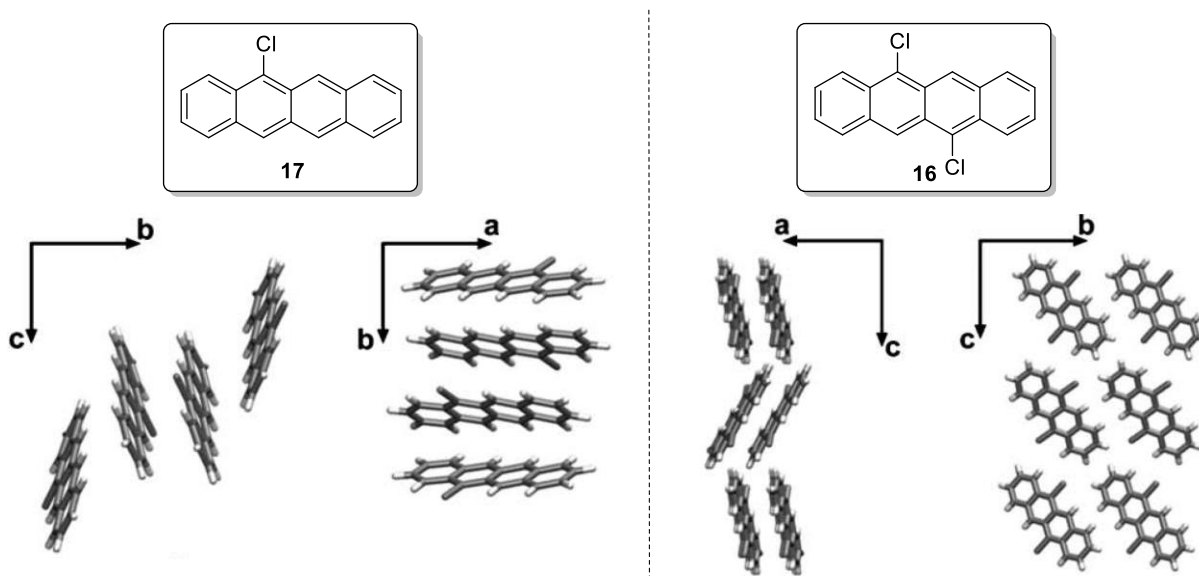
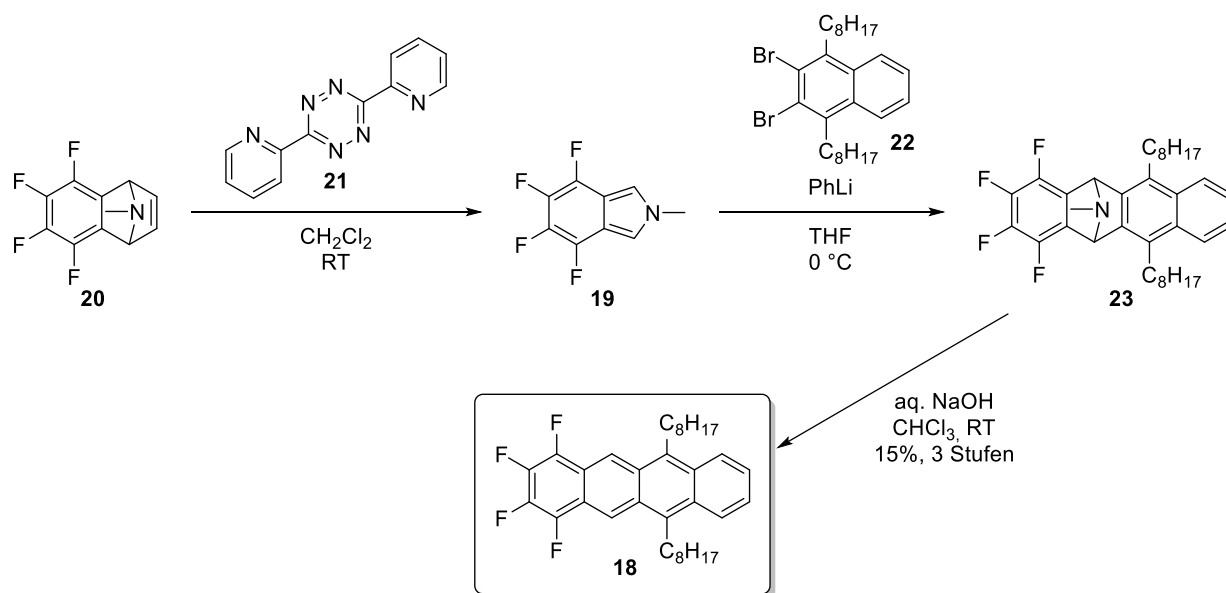


Abbildung 5: Kristallstrukturen von 5-Chlortetracen (**17**) und 5,11-Dichlortetracen (**16**).^[10,38]

Neben der Chlorierung stellt auch partielle Fluorierung ein geeignetes Werkzeug dar, um die π - π -Wechselwirkung von Acenen zu steigern. Das zeigten u.a. SWAGER *et al.* mit ihrer Synthese des Tetrafluortetracens **18** (siehe Schema 3).^[41] Dazu stellten sie zunächst Tetrafluor-isoindol (**19**)

durch eine DIELS-ALDER-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf des Vorläufers **20** mit 3,6-Di-2-pyridyl-1,2,4,5-tetrazin (**21**) und anschließender Cycloreversion dar. Daraufhin wurde das Dibromnaphthalin **22** mit Phenyllithium lithiiert und zum entsprechenden Arin eliminiert, welches eine DIELS-ALDER-Reaktion mit dem Isoindol **19** eingehen kann. Der erhaltene Tetrazyklus **23** konnte schließlich mit 15% Ausbeute über drei Stufen zum gewünschten Tetrafluortetracens **18** aromatisiert werden.^[41]



Schema 3: Synthese des Tetrafluortetracens **18** von SWAGER et al.

Die Kristallstruktur des Tetrafluortetracens **18** ist in Abbildung 6 dargestellt. Auch hier bilden die Tetracen-Moleküle Stapel mit starken π - π -Wechselwirkungen. Interessanter Weise sind die Moleküle innerhalb eines Stapels alternierend angeordnet, was auf das durch die Fluorsubstituenten induzierte Dipolmoment zurückzuführen ist.^[41]

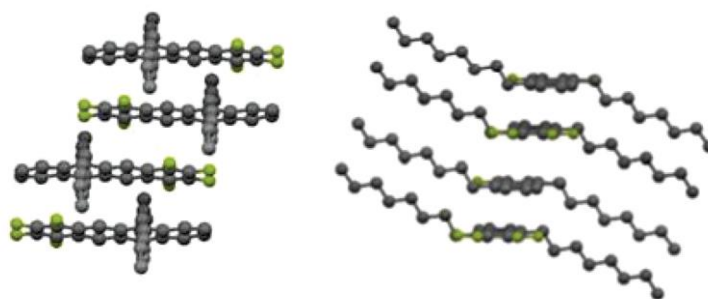
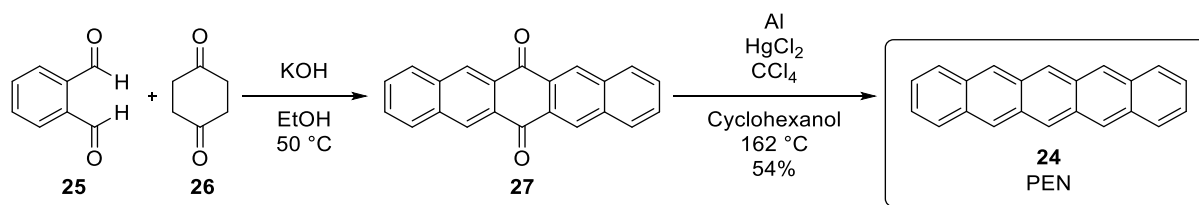


Abbildung 6: Kristallstruktur des Tetrafluortetracens **18**.^[41]

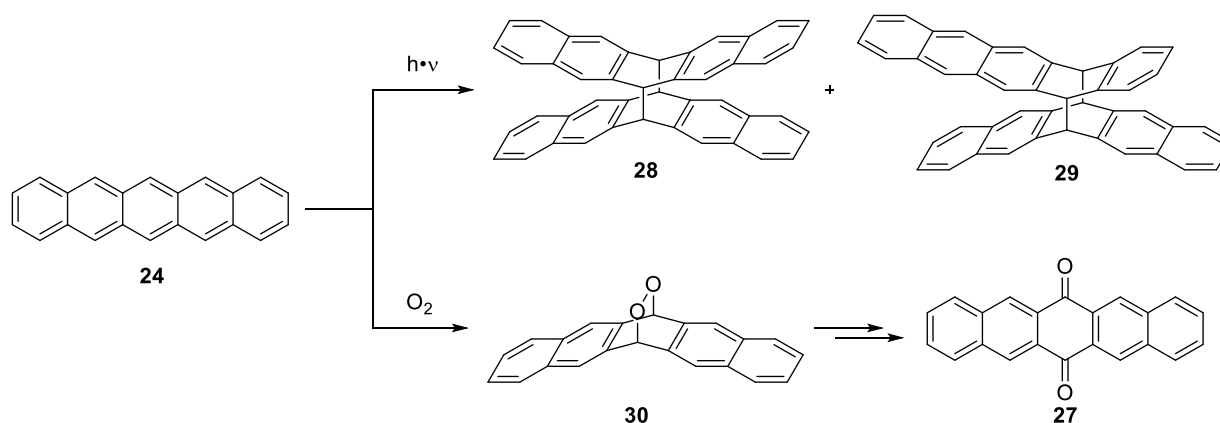
1.3 Synthese und Eigenschaften funktionalisierter Pentacene

Das nächst höhere Homolog in der Reihe der linearen Acene ist das Pentacen (**24**, PEN). Dabei handelt es sich um einen dunkel blauen, kristallinen Feststoff, der nur geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweist.^[42] Eine praktische zweistufige Synthese von PEN **24** ist in Schema 4 abgebildet. Im ersten Schritt wird eine vierfache Aldolkondensation von Phthalaldehyd (**25**) mit 1,4-Cyclohexandion (**26**) zum 6,13-Pentacenchinon (**27**) durchgeführt.^[43] Dieses kann anschließend mit Aluminium in Cyclohexanol reduziert werden, um PEN **24** im Multigramm-Maßstab zu erhalten.^[42]



Schema 4: Zweistufige Synthese von PEN **24**.

Dem Trend in der Reihe der linearen Acene entsprechend weist PEN **24** eine noch geringere HOMO-LUMO-Lücke als TET **14** auf, was neben interessanten Eigenschaften für optoelektronische Bauteile auch eine geringe Stabilität gegen Licht und Luft mit sich bringt.^[8] Analog zu TET **14** kann PEN **24** unter Lichteinstrahlung leicht Schmetterlings-Dimere (**28** und **29**) bilden,^[44] was durch das Ausbleichen einer Lösung in 1,2-Dichlorbenzol innerhalb von nur 5 min verdeutlicht wird.^[45] Im Gegensatz zu TET **14** kann das Dimer **28** jedoch nicht reversibel durch Erhitzen wieder in PEN **24** überführt werden. An Luft wird PEN **24** schnell durch Sauerstoff zum entsprechenden Endoperoxid **30** oxidiert, welches anschließend zu Pentacenchinon **27** abreagiert (siehe Schema 5).^[46,47]



Schema 5: Zersetzung von PEN **24** durch Licht und Sauerstoff.

In der Kristallstruktur^[48,49] von PEN **24** ist analog zu TET **14** eine Fischgrätenstruktur mit ausgeprägter *edge-to-face*-Orientierung der benachbarten Moleküle zu beobachten (siehe Abbildung 7). Wie in Abschnitt 1.2 schon beschrieben, wirkt sich diese Morphologie aufgrund des relativ geringen π - π -Überlapps negativ auf den intermolekularen Ladungstransport aus. Auf PEN **24** basierende OFETs zeigten Ladungsträgermobilitäten im Bereich von $\mu = 0.45\text{--}0.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,^[50,51] was vergleichbar ist mit hydriertem, amorphem Silizium.^[51] Dabei konnte PEN **24** als *p*-Typ-Halbleiter klassifiziert werden.^[52]

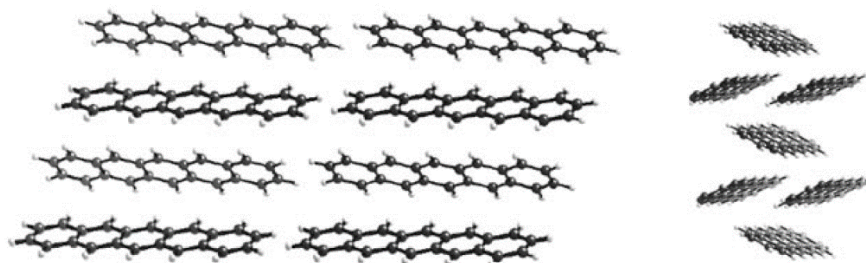
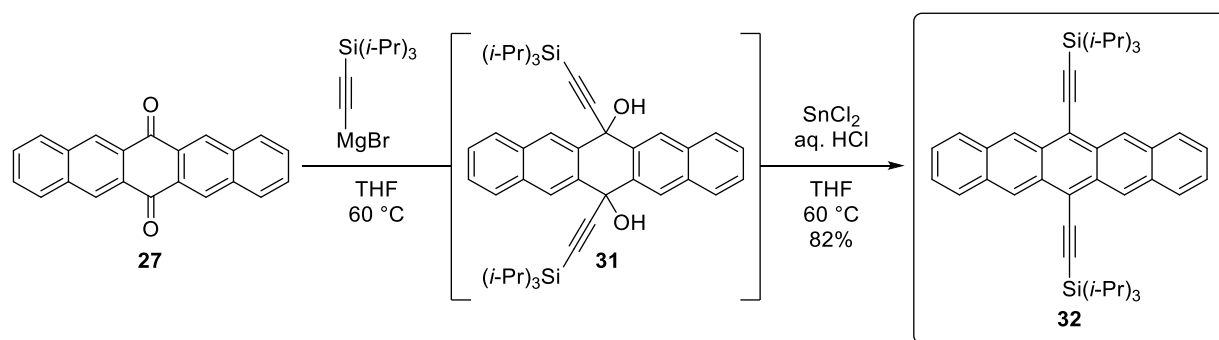


Abbildung 7: Kristallstruktur von PEN **24**.^[8]

In den letzten Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von Pentacen-Derivaten synthetisiert, die die intrinsischen Probleme von PEN **24** für die Anwendung in organoelektronischen Bauteilen adressieren. Ein wiederkehrendes Motiv ist dabei die Funktionalisierung der labilen^[44,46,47] 6,13-Positionen, um Oxidation oder lichtinduzierte Dimerisierung zu unterdrücken, die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu verbessern oder um Festkörperstrukturen mit stärkerer π - π -Wechselwirkung zu erhalten. Beispielsweise konnten ANTHONY *et al.* zeigen, dass sich die Löslichkeit von Pentacenen durch Anbringen von TIPS-Acetylen-Gruppen enorm steigern lässt.^[53,54] Die Synthese ist in Schema 6 dargestellt. Zunächst wurde eine GRIGNARD-Addition des Acetylen-Rests an 6,13-Pentacenchinon (**27**) durchgeführt. Das *in situ* gebildete Diol **31** konnte anschließend mit Zinn(II)chlorid und Salzsäure zu TIPS-Acetylen-PEN **32** aromatisiert werden.^[53,54]



Schema 6: Synthese von TIPS-Acetylen-PEN **32** von ANTHONY *et al.*

Die gute Löslichkeit von TIPS-Acetylen-PEN **32** in den meisten organischen Lösungsmitteln ermöglichte das problemlose Züchten von Kristallen aus Aceton.^[54] Die dadurch erhaltene Kristallstruktur ist in Abbildung 8 dargestellt. Dabei wurde beobachtet, dass die Substitution der 6,13-Positionen zu einer Festkörperstruktur mit ausgeprägtem π - π -Überlapp führt, was eine positive Auswirkung auf die Ladungsträgermobilität hat, die in diesem Fall durch Widerstandsmessungen^[55] quantifiziert wurde. Dabei konnte ein geringster Widerstand von $\rho = 2.5 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ entlang der kristallographischen b -Achse, also senkrecht zur Molekülebene, ermittelt werden. Der größte Widerstand $\rho = 3 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ wurde entlang der kurzen c -Achse detektiert, was durch den isolierenden Charakter der TIPS-Acetylen-Gruppen zu erklären ist.^[54] Dennoch liegen die erhaltenen Werte weit unter denen für hochreine Kristalle von PEN **24** ($\rho = 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$).^[56]

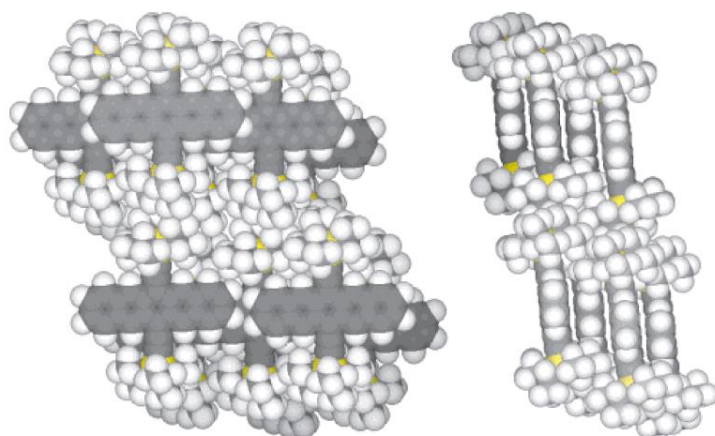
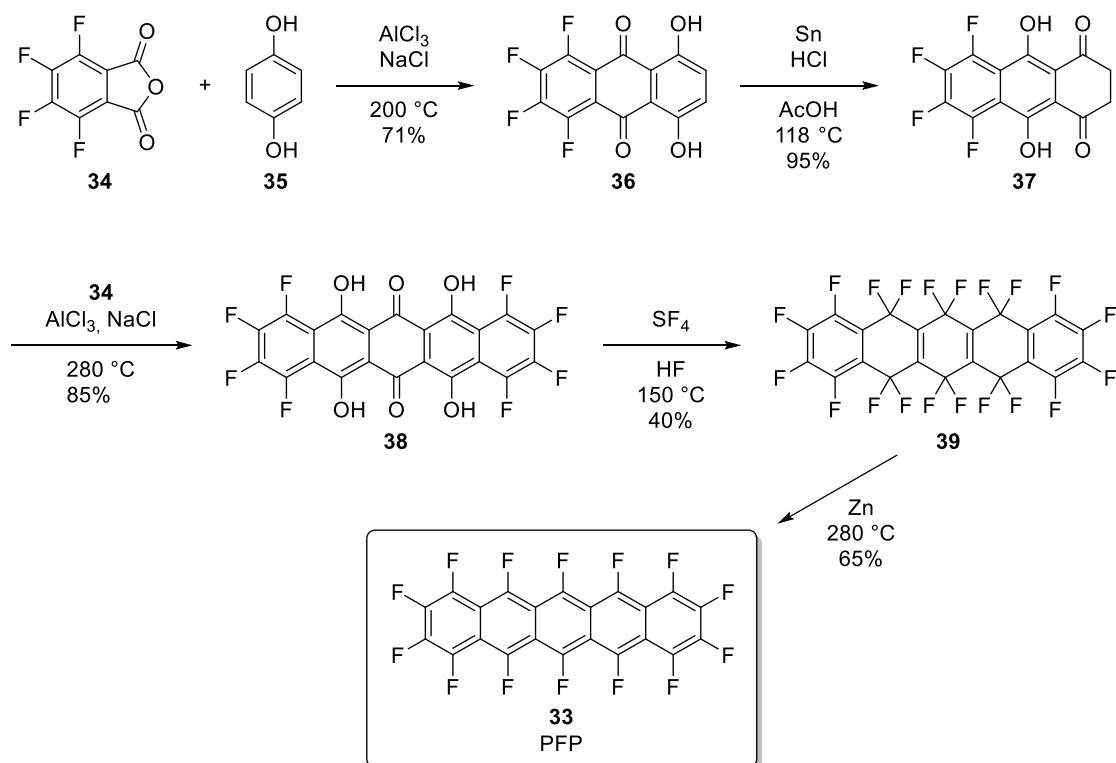


Abbildung 8: Kristallstruktur von TIPS-Acetylen-PEN **32**.^[54]

Das Beispiel von ANTHONY *et al.* zeigt, dass das Anbringen von sterisch anspruchsvollen Substituenten zwar gute Löslichkeiten und starke π - π -Wechselwirkungen ermöglicht, jedoch kann der Ladungstransport teilweise auch gehemmt werden. Eine verbreitete Methode die elektronischen Eigenschaften von Acenen zu variieren ist daher die Einführung von Fluorsubstituenten, da diese die molekulare Gestalt der Moleküle kaum beeinflussen und stabilisierende Effekte ausüben können.^[57,58] Ein prominentes Beispiel ist die Synthese von Perfluorpentacen (**33**, PFP) von SUZUKI *et al.*,^[59] die in Schema 7 dargestellt ist. Zunächst wurde eine FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Tetrafluorophthalsäureanhydrid (**34**) mit Hydrochinon (**35**) durchgeführt. Das erhaltene Anthrachinon **36** konnte mit Zinn in exzellenter Ausbeute zum Dihydroanthrachinon **37** reduziert werden, das analog zum ersten Schritt eine weitere FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mit Tetrafluorophthalsäureanhydrid (**34**) einging. Das Pentacenchinon **38** konnte anschließend mit Schwefeltetrafluorid in Flusssäure bei 150 °C zu Perfluorohexahydropentacen **39** fluoriert werden. Zuletzt wurde **39** mit Zink in 65% Ausbeute zu PFP **33** defluoriert.



Schema 7: Synthese von PFP **33** von SUZUKI et al.

Bei PFP **33** handelt es sich um einen dunkelblauen kristallinen Feststoff, der eine geringe Löslichkeit in heißem 1,2-Dichlorbenzol aufweist.^[59] Durch die stark elektronegativen Fluorsubstituenten weist PFP **33** gegenüber von PEN **24** eine inverse Ladungsdichteverteilung auf.^[60] Dennoch bildet PFP **33** analog zu PEN **24** eine Fischgrätenstruktur im Festkörper mit ausgeprägter *edge-to-face*-Wechselwirkung aus. Dabei stehen zwei benachbarte Moleküle annähernd senkrecht aufeinander (siehe Abbildung 9).

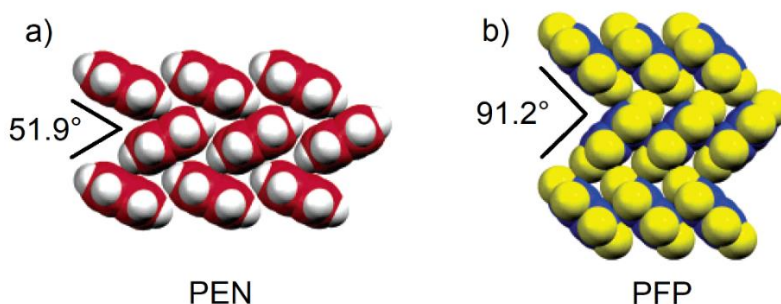
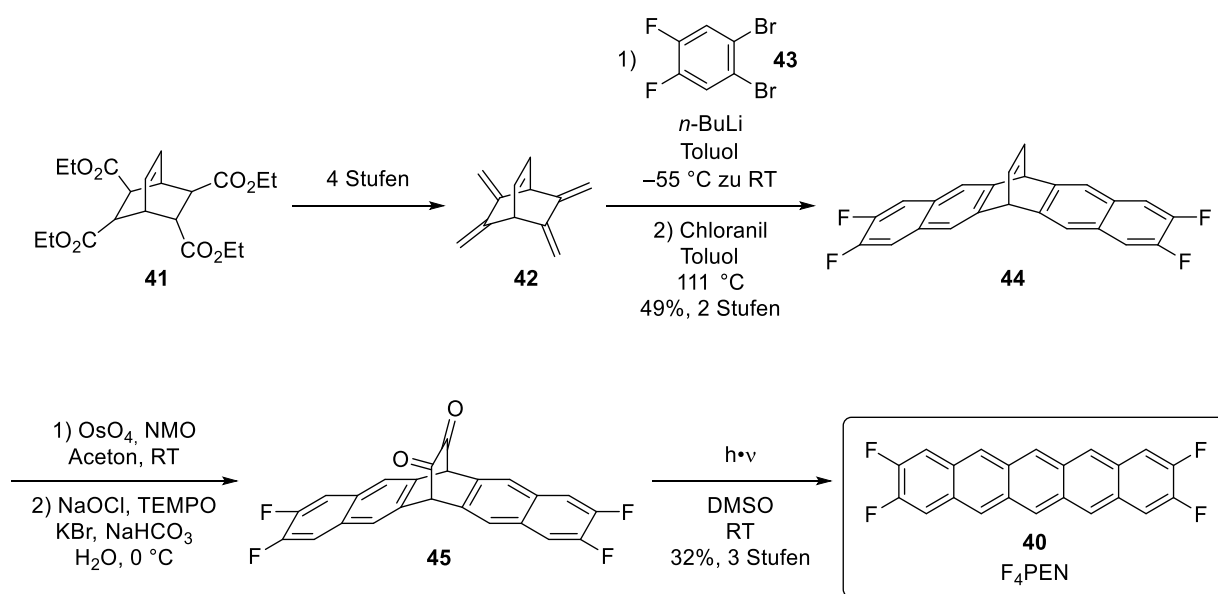


Abbildung 9: Molekulare Packungsmotive von a) PEN **24** und b) PFP **33**.^[59]

Interessanterweise zeigten Untersuchungen des Ladungstransports in OFETs, dass es sich bei PFP **33** um einen *n*-Typ-Halbleiter handelt. Die Elektronen-Mobilität ($\mu = 0.11\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) liegt dabei in der Größenordnung der Loch-Mobilität von PEN **24**, sodass hybride *top-contact*-OFETs

mit einer PFP- und einer PEN-Schicht angefertigt werden konnten, die einen bipolaren Charakter aufweisen.^[59]

Ein Beispiel für ein nur partiell fluoriertes Pentacen ist das 2,3,9,10-Tetrafluorpentacen (**40**, F₄PEN) von BETTINGER *et al.*,^[61,62] dessen Synthese in Schema 8 dargestellt ist. Dabei konnte der Ethylester-Vorläufer **41** in vier Stufen in das Olefin **42** überführt werden. Anschließend wurde das Dibromdifluorbenzol **43** mit *n*-Buthyllithium lithiiert und durch Eliminierung von Lithiumbromid das entsprechende Arin generiert, das eine doppelte DIELS-ALDER-Reaktion mit dem Olefin **42** einging. Anschließend wurde mit Chloranil aromatisiert, um den überbrückten Pentazyklus **44** in 49% Ausbeute über zwei Stufen zu erhalten. Nach Bishydroxylierung und ANELLI-Oxidation konnte das Diketon **45** in einer effizienten Photobisdecarbonylierung in 32% Ausbeute über drei Stufen in das angestrebte F₄PEN **40** überführt werden.^[61,62]



Schema 8: Synthese von F₄PEN **40** von BETTINGER *et al.*

Durch langsames Abkühlen einer gesättigten Lösung von F₄PEN **40** in heißem 1,2,4-Trichlorbenzol konnten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.^[62] Diese ergab, dass F₄PEN **40** analog zu PEN **24** und PFP **33** eine Fischgräten-Struktur ausbildet. Zwei benachbarte Moleküle bilden dabei einen Winkel von 48.3°, der vergleichbar ist mit PEN **24** (51.9°)^[63] und weitaus kleiner ist als bei PFP **33** (91.2°).^[59] Interessanter Weise treten zwischen benachbarten Molekülen in einer Ebene Fluor-Fluor-Wechselwirkungen auf. Der F-F-Abstand beläuft sich auf 2.852 Å und ist somit kleiner als die Summe der VAN-DER-WAALS-Abstände (siehe Abbildung 10). Untersuchungen mittels UV/Vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie ergaben, dass F₄PEN **40** eine größere HOMO-LUMO-Lücke aufweist als PEN **24**, was die Autoren dadurch

begründen, dass das Oxidationspotenzial von F₄PEN **40** leicht erhöht ist, das Reduktionspotenzial durch die Fluorsubstitution aber im Wesentlichen nicht beeinflusst wird.^[62]

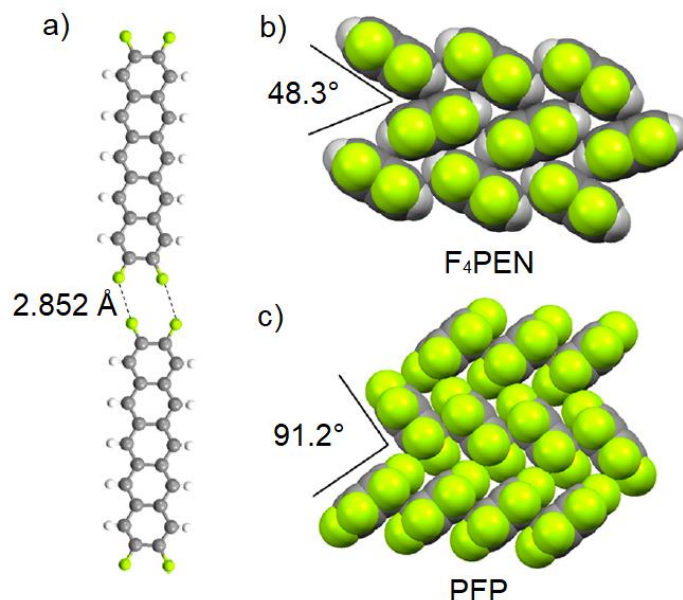
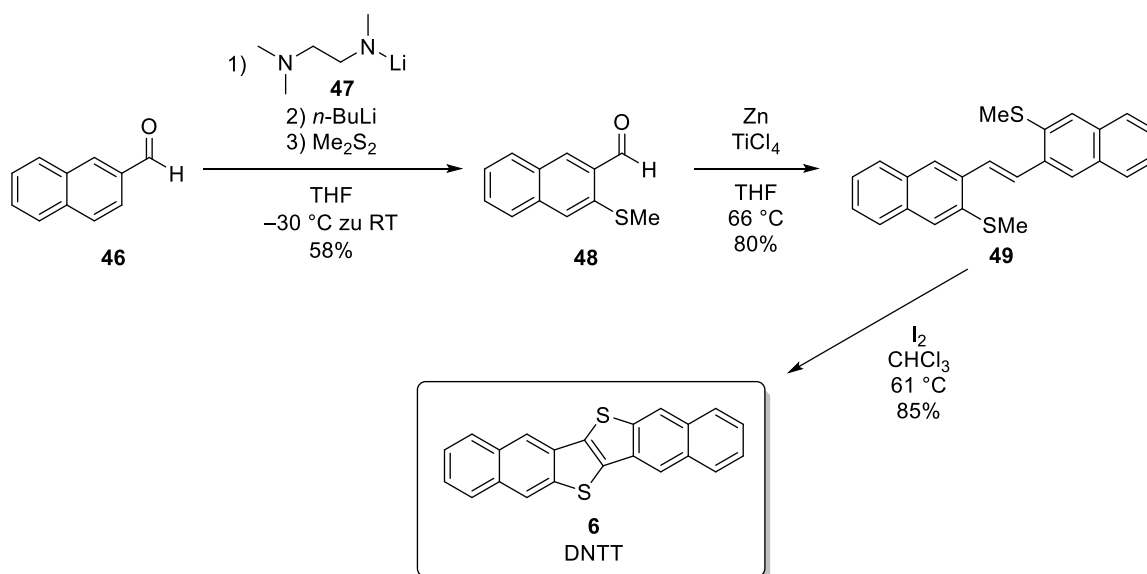


Abbildung 10: Vergleich der Kristallstrukturen von F₄PEN **40** und PFP **33**.^[62]

Die Literaturbeispiele zeigen, dass Pentacene durch die flexiblen Werkzeuge der organischen Chemie beliebig funktionalisiert werden können, um Herausforderungen wie geringe Löslichkeiten und Labilität gegenüber Licht und Luft zu überwinden. Weiterhin können die Festkörperstrukturen und damit auch die optoelektronischen Eigenschaften der organischen Halbleiter durch Fluorierung beeinflusst werden, was zum Beispiel durch den signifikanten Gegensatz des *n*-Typ-Halbleiters PFP **33** im Vergleich zum *p*-Typ-Halbleiter PEN **24** verdeutlicht wird.

1.4 Synthese und Eigenschaften von DNTTs

Eine weitere Stoffklasse der molekularen organischen Halbleiter bilden die von den Acenen abgeleiteten Dinaphthothienothiophene (DNTTs). Hierbei ist der labile, zentrale Ring des Pentacens durch eine Thienothiophen-Einheit substituiert, was zu hohen Stabilitäten gegenüber Licht und Sauerstoff und verbesserten Ladungsträgermobilitäten führt.^[17,64–68] Ein Vorreiter im Bereich der DNTT-Forschung ist die Gruppe von KAZUO TAKIMIYA. In 2007 publizierten sie eine dreistufige Synthese von DNTT **6**,^[17] die in Schema 9 dargestellt ist. Ausgehend von 2-Naphthaldehyd (**46**) konnte ein Thiomethylrest durch eine *ortho*-dirigierte Lithiierung mit Hilfe des Lithiumamids **47** und Abfangen mit Dimethyldisulfid eingeführt werden. Trotz Bildung eines Regioisomers und aufwendiger säulenchromatographischer Isolierung konnte der gewünschte Thiomethylether **48** in 58% Ausbeute erhalten werden. Die anschließende McMURRY-Reaktion zum Aufbau des Kohlenstoffgerüsts konnte mit einer bemerkenswerten Ausbeute von 80% realisiert werden. Im letzten Schritt wurde der olefinische Vorläufer **49** mit einem Überschuss Iod in Chloroform refluxiert, um die Thienothiophen-Struktureinheit aufzubauen und das angestrebte DNTT **6** in 85% Ausbeute zu isolieren.^[17]



Schema 9: Dreistufige DNTT-Synthese von TAKIMIYA et al.

Bei DNTT **6** handelt es sich um einen kristallinen, gelben Feststoff, der thermisch stabil ist und daher durch Umkristallisation oder Sublimation gereinigt werden kann. Dabei konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die DNTT-Moleküle bilden dabei eine geschichtete Struktur aus (siehe Abbildung 11 a). Innerhalb der Schichten wird die von den Acenen schon bekannte Fischgrätenstruktur ausgebildet (siehe Abbildung 11 b).^[17]

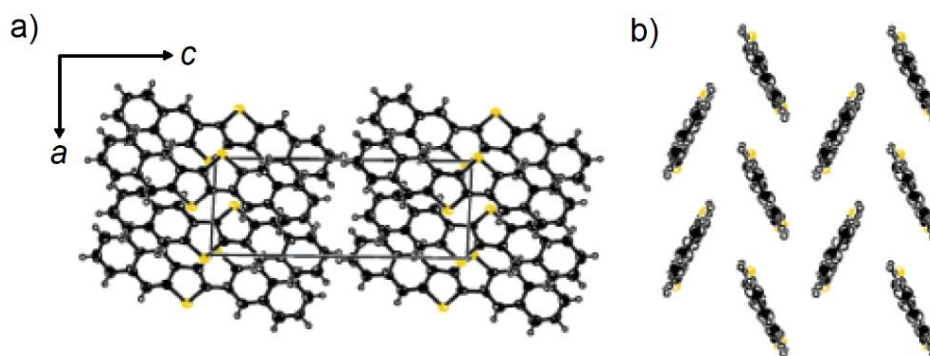
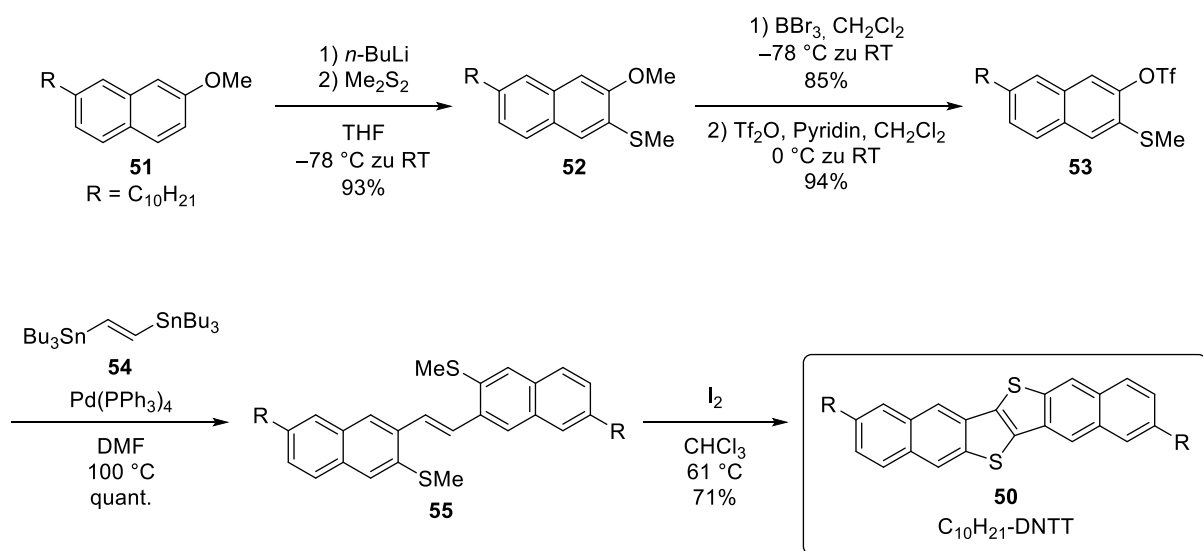


Abbildung 11: Kristallstruktur von DNTT 6.^[17]

Untersuchungen der HOMO-LUMO-Bandlücke mittels UV/Vis-Spektroskopie in Lösung ergaben eine Anregungsenergie von $\Delta E = 3.0 \text{ eV}$,^[17] die deutlich größer ausfällt als die Werte für PEN **24** ($\Delta E = 2.13 \text{ eV}$) und PFP **33** ($\Delta E = 1.99 \text{ eV}$).^[69] Weiterhin wurden *top-contact*-DNTT-OFETs angefertigt, die Ladungsträgermobilitäten von bis zu $\mu = 2.9 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ergaben und somit den Bauteilen auf Pentacen-Basis in dieser Eigenschaft überlegen sind. Dabei konnte DNTT **6** als *p*-Typ-Halbleiter klassifiziert werden.^[17]

In 2011 berichteten TAKIMIYA *et al.* über einen neuartigen Zugang zu DNTT-Derivaten, der insbesondere die aufwändige *ortho*-Thiomethylierung der ersten Route adressiert.^[67] Die neue Strategie ist am Beispiel der Synthese des 3,10-dialkylsubstituierten $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ -DNTTs **50** in Schema 10 dargestellt. Im ersten Schritt konnte die dirigierende Wirkung des Methylesters im Methoxynaphthalin **51** genutzt werden, um selektiv in der 3-Position zu deprotonieren. Das Anion wurde mit Dimethyldisulfid abgefangen, um den Thioether **52** in 93% Ausbeute zu erhalten. Anschließend wurde der Methylether zunächst mit Bortribromid zum Naphthol gespalten und anschließend mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zum Triflat **53** umgesetzt. Zum Aufbau des Kohlenstoffgerüsts wurde nun eine doppelte STILLE-Kupplung mit dem Bisstannan **54** durchgeführt. Der olefinische Vorläufer **55** konnte dabei in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Analog zur älteren Route wurde im letzten Schritt eine doppelte Iod-vermittelte Zyklisierung der beiden Thiophenringe zum gewünschten $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ -DNTT **50** durchgeführt.^[67] Anschließend wurden OFETs mit $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ -DNTT **50** als aktives Halbleitermaterial angefertigt, die beeindruckende Ladungsträgermobilitäten von bis zu $\mu = 8.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ aufwiesen.^[67]



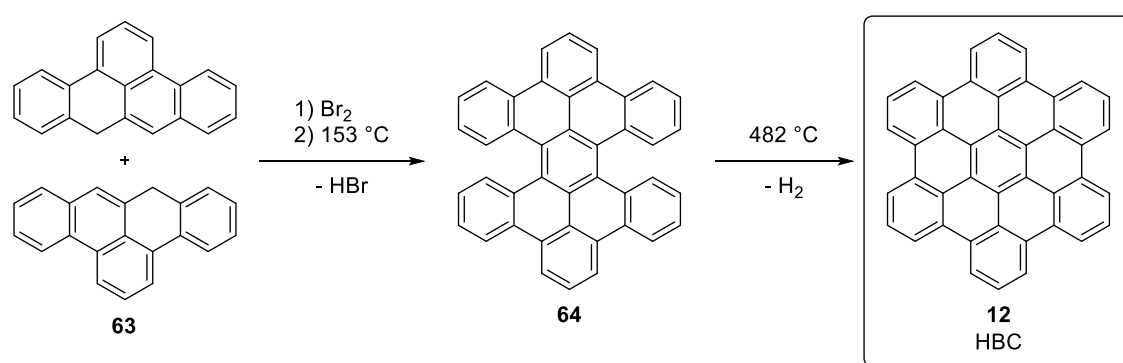
Schema 10: Neuartige Syntheseroute zum $C_{10}H_{21}$ -DNTT **50** von TAKIMIYA *et al.*

Das Beispiel der Synthese und Eigenschaften des $C_{10}H_{21}$ -DNTTs **50** zeigt, dass Derivatisierungen von DNTTs zu neuartigen Materialien mit hervorragenden Ladungsträgermobilitäten führen können. Dennoch war die Synthese aufgrund von Selektivitätsproblemen der McMURRY-Reaktion bzw. der doppelten STILLE-Kupplung weitestgehend auf symmetrisch substituierte Derivate beschränkt.

In 2020 präsentierten TAKIMIYA *et al.* anhand der Synthese von 2-Brom-DNTT **56** eine Strategie, mit der auch unsymmetrische Substitutionsmuster am DNTT-Gerüst realisiert werden können (siehe Schema 11).^[68] Die Synthese beginnt mit der *ortho*-Lithiierung von Methoxynaphthalin **57** mittels Lithiumtetramethylpiperidid. Nach Transmetallierung auf Zink wurde das Anion mit Dimethyldisulfid abgefangen, um den Thiomethylether **58** in 73% Ausbeute zu erhalten. Anschließend wurde in drei Stufen zunächst der Methylether mit Bortribromid gespalten, das Naphthol mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zum entsprechenden Triflat umgesetzt und der Thioether mit *meta*-Chlorperbenzoesäure zum Sulfoxid **59** oxidiert. Im Schlüsselschritt der Synthese wurde eine STILLE-Reaktion des Triflats **59** mit dem Stannan **60** zum Naphthothiophen **61** durchgeführt. Zum Schließen des letzten Thiophen-Rings wurde eine Thio-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion des Sulfoxids **61** durchgeführt. Auf diese Weise konnte das unsymmetrisch substituierte 2-Brom-DNTT **56** dargestellt werden, das im letzten Schritt durch Kupplungsreaktionen in zwölf verschiedene 2-substituierte DNTT-Derivate **62** überführt wurde.^[68]

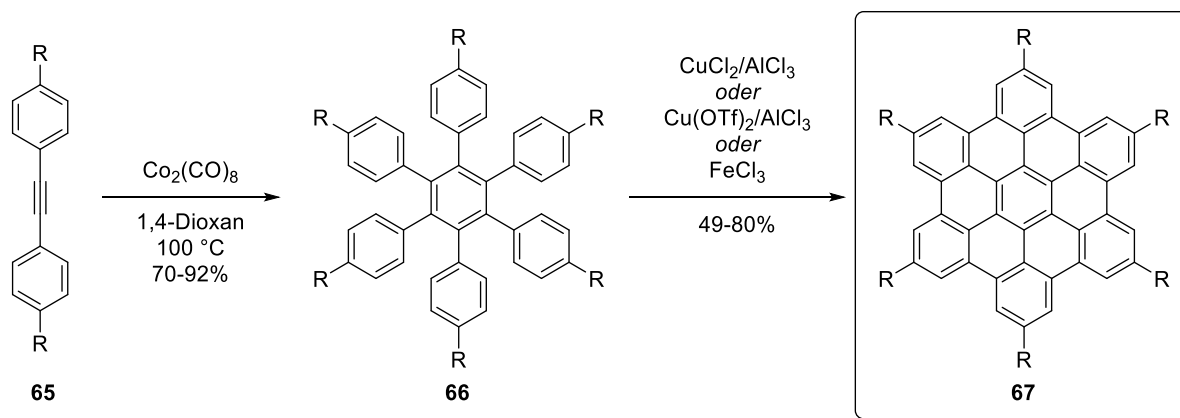
1.5 Aufbau von PAHs durch HF-zipping und on-surface-Synthesen

Bei polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen („*polycyclic aromatic hydrocarbons*“, PAHs) handelt es sich um eine interessante Klasse von molekularen organischen Halbleitern, die als zweidimensionale Graphen-Segmente definiert werden können.^[70] Ein bekannter Vertreter aus dieser Verbindungsklasse ist das in Abschnitt 1.1 schon genannte Hexabenzocoronon (**12**, HBC) welches erstmals von CLAR *et al.* im Jahre 1958 synthetisiert wurde.^[71] Dazu bromierten sie den pentazyklischen Vorläufer **63** und erhitzen anschließend auf 153 °C, wobei Bromwasserstoff eliminiert und das Tetrabenzoperopyren **64** erhalten wurde. Durch Erhitzen auf 482 °C konnte eine intramolekulare Dehydrierung unter Bildung von HBC **12** initiiert werden (siehe Schema 12).



Schema 12: Synthese von Hexabenzocoronon (**12**) von CLAR *et al.*

Die HBC-Synthese von CLAR *et al.* und auch neuere Strategien wie die Synthese von HALLEUX *et al.*^[72] in 1958 und SCHMIDT *et al.*^[73] in 1986 hatten den Nachteil, dass die experimentelle Aufarbeitung aufwendig war und die Ausbeuten an HBC **12** nur sehr gering ausfielen, was vor allem auf eine unvollständige Dehydrierung im letzten Schritt zurückzuführen ist.^[70] Eine weitere Synthesestrategie von HBC-Derivaten, die dieses Problem adressiert stammt aus der Gruppe von KLAUS MÜLLEN. Dabei wurden Diphenylalkine des Typs **65** unter Cobalt-Katalyse zu den entsprechenden Hexaphenylbenzolen **66** cyclotrimerisiert. Die intramolekulare Cyclodehydrierung zu den symmetrischen HBC-Derivaten **67** wurde anschließend in einer SCHOLL-Reaktion^[74] mit einer LEWIS-Säure und einem Oxidationsmittel durchgeführt (siehe Schema 13). Dabei fanden Gemische aus Kupfer(II)chlorid oder Kupfer(II)triflat mit Aluminium(III)chlorid Anwendung.^[75-77] Als besonders effizient erwies sich die Verwendung von Eisen(III)chlorid, da dieses gleichzeitig als LEWIS-Säure und Oxidationsmittel fungieren kann.^[78] Auf diese Weise konnten das parente HBC **12** sowie verschiedene alkylsubstituierte HBC-Derivate und *para*-Alkylphenyl-Substituenten realisiert werden.



Schema 13: Synthese von HBC-Derivaten **67** nach MÜLLEN *et al.*

Eine bemerkenswerte Eigenschaft von symmetrisch alkylsubstituierten HBC-Derivaten ist deren Selbstorganisation in Lösung und bei der Kristallisation (siehe Abbildung 12).^[70] Die diskotischen HBC-Monomere aggregieren dabei durch π -Wechselwirkungen des aromatischen Kerns in Säulen. Durch Verdampfen des Lösungsmittels oder Absenkung der Temperatur kommt es zur Verfestigung des Materials, wobei eine Nanophasentrennung der rigiden aromatischen Kerne und der flexiblen, ungeordneten Alkyl-Ketten stattfindet. In der entstehenden Superstruktur liegen parallel verlaufende Säulen mit hohem π - π -Überlapp vor, der den Ladungstransport entlang der Säulen erleichtert und die alkylsubstituierten HBC-Derivate attraktiv für die Anwendung in OFETs macht.^[70,79]

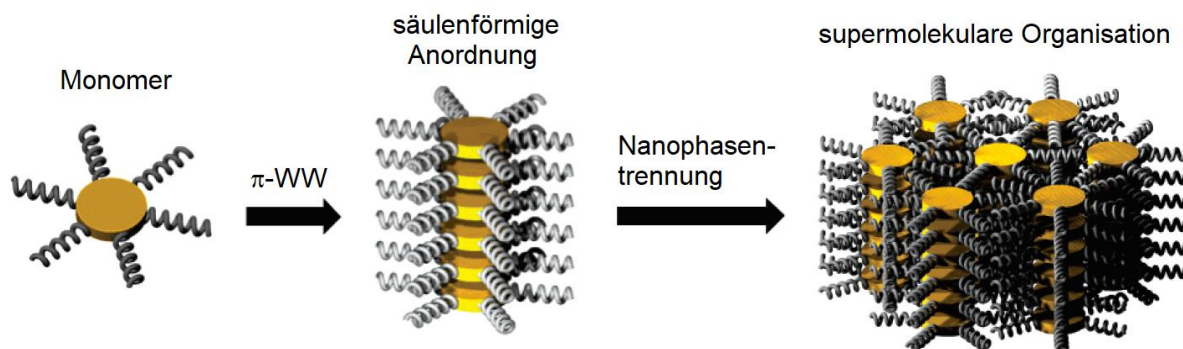
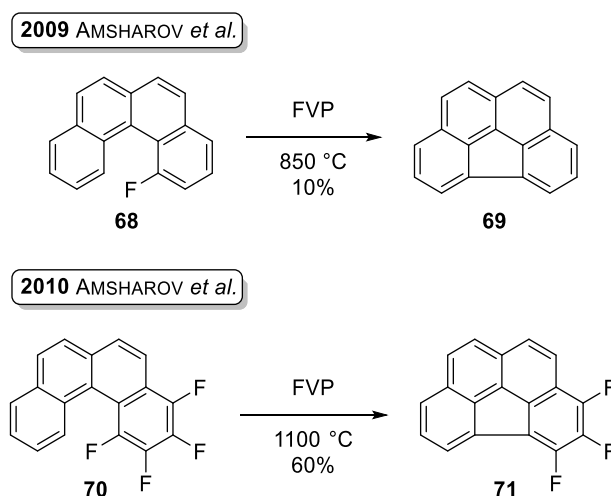


Abbildung 12: Selbstorganisation von alkylsubstituierten HBC-Derivaten.^[70]

Die HBC-Synthesen von MÜLLEN *et al.* zeigen, dass neuartige Methoden zur effizienten und selektiven Knüpfung von aromatischen C-C-Bindungen signifikante Auswirkungen auf die Synthese von molekularen organischen Halbleitermaterialien haben kann. Neben der SCHOLL-Reaktion gewann in den letzten zehn Jahren auch das sogenannte „HF-zipping“ für den Aufbau von PAHs immer mehr an Bedeutung. Dabei handelt es sich um eine intramolekulare C-C-Bindungsknüpfung unter Eliminierung von Fluorwasserstoff. AMSHAROV *et al.* zeigten in 2009, dass die Zyklisierung von Benzo[*c*]phenanthrenen unter Flash-Vakuum-Pyrolyse-Bedingungen

(FVP) sehr selektiv abläuft, wenn in 1-Position ein Fluorsubstituent vorliegt.^[80] Zwar konnten sie den entsprechenden Vorläufer **68** in nur 10% Ausbeute in das Benzo[ghi]fluoranthren (**69**) überführen, jedoch wurden im Gegensatz zu anderen Derivaten keinerlei Nebenprodukte bei der Reaktion detektiert (siehe Schema 14).^[80] Bereits ein Jahr später konnten sie die Zyklisierung des Tetrafluor-Derivats **70** unter FVP-Bedingungen bei 1100 °C zum Benzo[ghi]fluoranthren **71** in 60% Ausbeute realisieren.^[81]

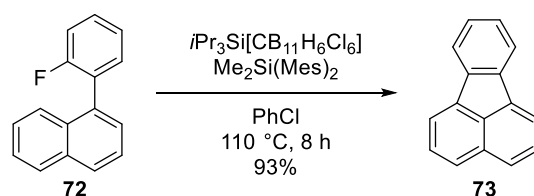


Schema 14: Intramolekulare Zyklisierung durch HF-Eliminierung von AMSHAROV *et al.*

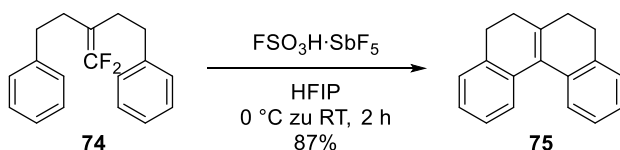
Da es sich bei der FVP um eine sehr harsche Methode mit wenig Toleranz für funktionelle Gruppen handelt wurde in den folgenden Jahren an neuen Strategien geforscht, um die HF-Eliminierung zu katalysieren und so mildere Bedingungen für die Umsetzung zu schaffen. Beispielsweise zeigten SIEGEL *et al.* in 2011, dass die Reaktion durch Silyl-Kationen gefördert werden kann.^[82] Sie setzten das fluorierte Phenylanthralin **72** in einer FRIEDEL-CRAFTS-artigen Reaktion mit einem Tri-*iso*-propylsilyl-Kation in 93% Ausbeute zu Fluoranthren (**73**) um (siehe Schema 15). Die Triebkraft der Reaktion besteht dabei in der Bildung der stabilen Si-F-Bindung.^[82] Im selben Jahr berichteten ICHIKAWA *et al.* über eine FRIEDEL-CRAFTS-artige Domino-Zyklisierung von Difluoralkenen unter supersauren Bedingungen.^[83] Dabei konnten sie zum Beispiel das Difluoralken **74** mit „magischer Säure“ in 87% Ausbeute zum Tetrahydrobenzo[*c*]phenanthren **75** umsetzen. Interessanterweise läuft die Reaktion bereits in einem Temperaturfenster zwischen 0 °C und Raumtemperatur ab. Mechanistisch beschreiben die Autoren die Bildung eines Carbenium-Ions, dass durch die Fluorsubstituenten in α -Position stabilisiert wird.^[83] In 2013 berichtete die selbe Gruppe über eine ähnliche Umsetzung des Difluorallens **76** zum Dihydrophenanthren **77** und anschließender Oxidation zum Fluorphenanthren **78**.^[84] Diese Umsetzung benötigte lediglich katalytische Mengen der LEWIS-Säure Indium(III)bromid und umgeht somit die harschen supersauren Bedingungen der früheren Publikation. Die Autoren postulieren dabei die Bildung eines gut stabilisierten

Difluorallyl-Kations, das eine intramolekulare FRIEDEL-CRAFTS-Zyklisierung mit anschließender Ringerweiterung durchführt.^[84] Ebenfalls von ICHIKAWA *et al.* stammt eine Publikation aus dem Jahr 2016, in der eine Zyklisierung der Fluornaphthalins **79** mit Aluminium(III)chlorid zu Benzo[*f*]tetraphen (**80**) beschrieben wird.^[85] Die C-C-Bindungsknüpfung unter HF-Eliminierung konnte hierbei in annähernd quantitativer Ausbeute realisiert werden (siehe Schema 15).

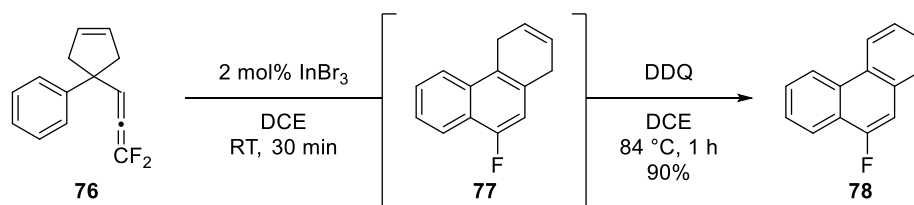
2011 SIEGEL *et al.*



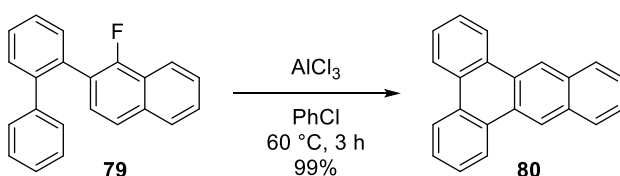
2011 ICHIKAWA *et al.*



2013 ICHIKAWA *et al.*



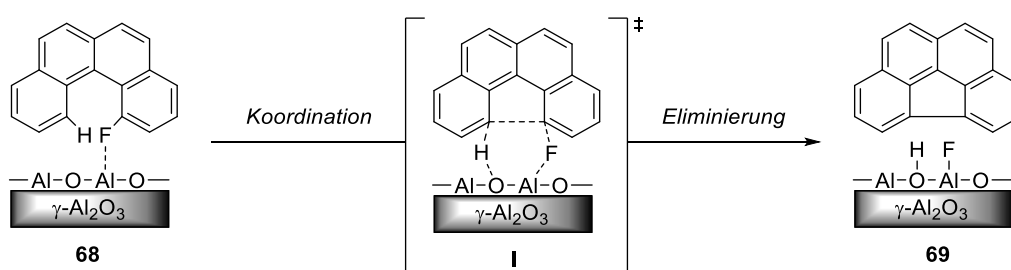
2016 ICHIKAWA *et al.*



Schema 15: FRIEDEL-CRAFTS-artige Zyklisierungen unter HF-Eliminierung.

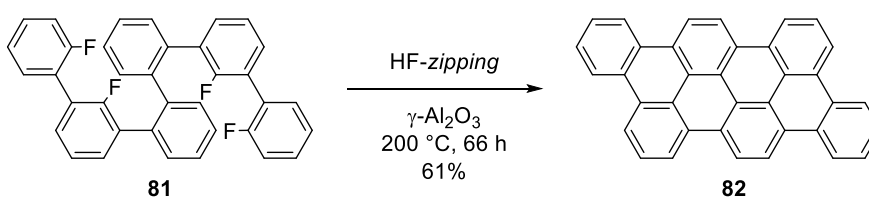
Neben FRIEDEL-CRAFTS-artigen Reaktionsführungen wurden auch heterogene Festkörper-Katalysen zur HF-Eliminierung untersucht. Beispielsweise zeigten AMSHAROV *et al.* in 2012, dass Zyklisierungen zu PAHs durch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalysiert werden kann.^[86,87] So konnten sie die in Schema 14 bereits gezeigte Zyklisierung des fluorierten Benzo[*c*]phenanthrens **68** zu Benzo[*ghi*]fluoranthren (**69**) bei nur $150\text{ }^\circ\text{C}$ in quantitativer Ausbeute nach 20 h realisieren.^[87] Dabei war es essentiell, das verwendete $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vor Gebrauch durch Erhitzen auf $500\text{ }^\circ\text{C}$ bei

10^{-3} mbar zu aktivieren. Der von den Autoren postulierte Mechanismus der Umsetzung ist in Schema 16 dargestellt. Zunächst koordiniert das Benzo[*c*]phenanthren **68** an die γ -Al₂O₃-Oberfläche, wobei es zur Ausbildung eines sechsgliedrigen Übergangszustands **I** kommt. In konzertierter Art und Weise wird dann Fluorwasserstoff an die Oberfläche addiert und die arylische C-C-Bindung geknüpft. Die Triebkraft der Reaktion stellt dabei die Ausbildung der stabilen Al-F-Bindung dar.^[87]



Schema 16: Postulierter Mechanismus der HF-Eliminierung an einer γ -Al₂O₃-Oberfläche.

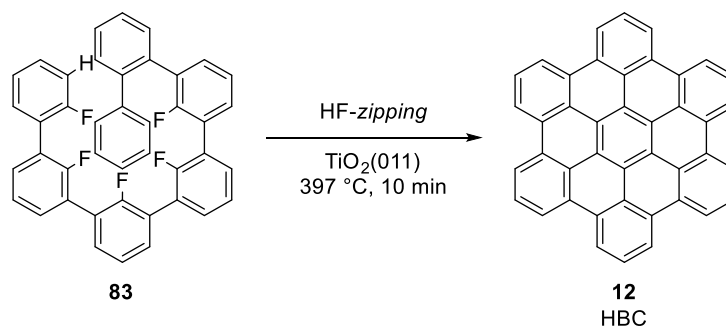
In 2017 zeigten AMSHAROV *et al.*, dass mit dieser Methode in einem Schritt gleich mehrere intramolekulare C-C-Bindungen geknüpft werden können.^[88] Da die Ausbildung der zweidimensionalen Struktur ausgehend von den fluorierten Vorläufern dem Schließen eines Reißverschlusses ähnelt, wird dieser Prozess auch als „HF-zipping“ bezeichnet. Beispielsweise konnte der fluorierte Vorläufer **81** durch Umsetzung mit γ -Al₂O₃ bei 200 °C in 61% Ausbeute in das Nanographen **82** überführt werden (siehe Schema 17). Dieses konnte durch SOXHLET-Extraktion von dem Aluminiumoxid abgetrennt und zudem NMR-spektroskopisch untersucht werden.^[88]



Schema 17: Aufbau des Nanographens **82** durch HF-zipping.

In 2019 berichteten AMSHAROV *et al.* schließlich über eine Oberflächen-Synthese („on-surface“-Synthese) von Hexabenzocoronen (**12**), die auf der neu entwickelten Methode basiert.^[89] Sie synthetisierten den Pentafluor-Vorläufer **83**, der auf eine Rutil-Oberfläche aufgedampft wurde. Durch Erhitzen auf 397 °C wurde das HF-zipping initiiert, das durch die Position der Fluorsubstituenten kontrolliert werden konnte.^[89] Dabei wurden fünf Äquivalente Fluorwasserstoff und ein Äquivalent Wasserstoff eliminiert und die zweidimensionale Struktur des HBCs **12** ausgebildet (siehe Schema 18). Der Verlauf der on-surface-Synthese und die Bildung von HBC **12**

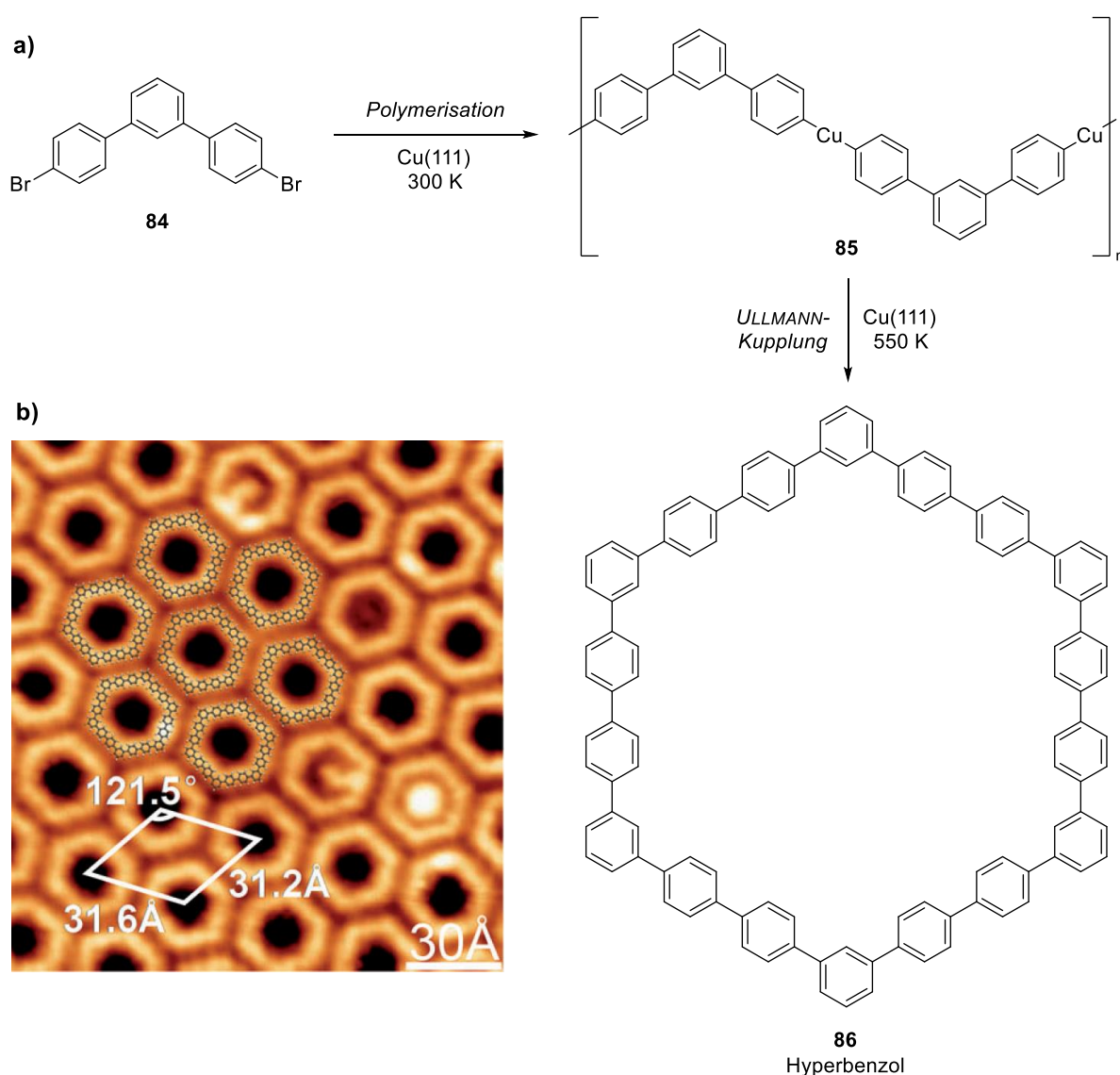
konnte durch Raster-Tunnel-Mikroskopie („*scanning tunneling microscopy*“, STM) und Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie („*X-ray photoelectron spectroscopy*“, XPS) nachverfolgt werden.^[89]



Schema 18: On-surface-Synthese von HBC **12** via HF-zipping.

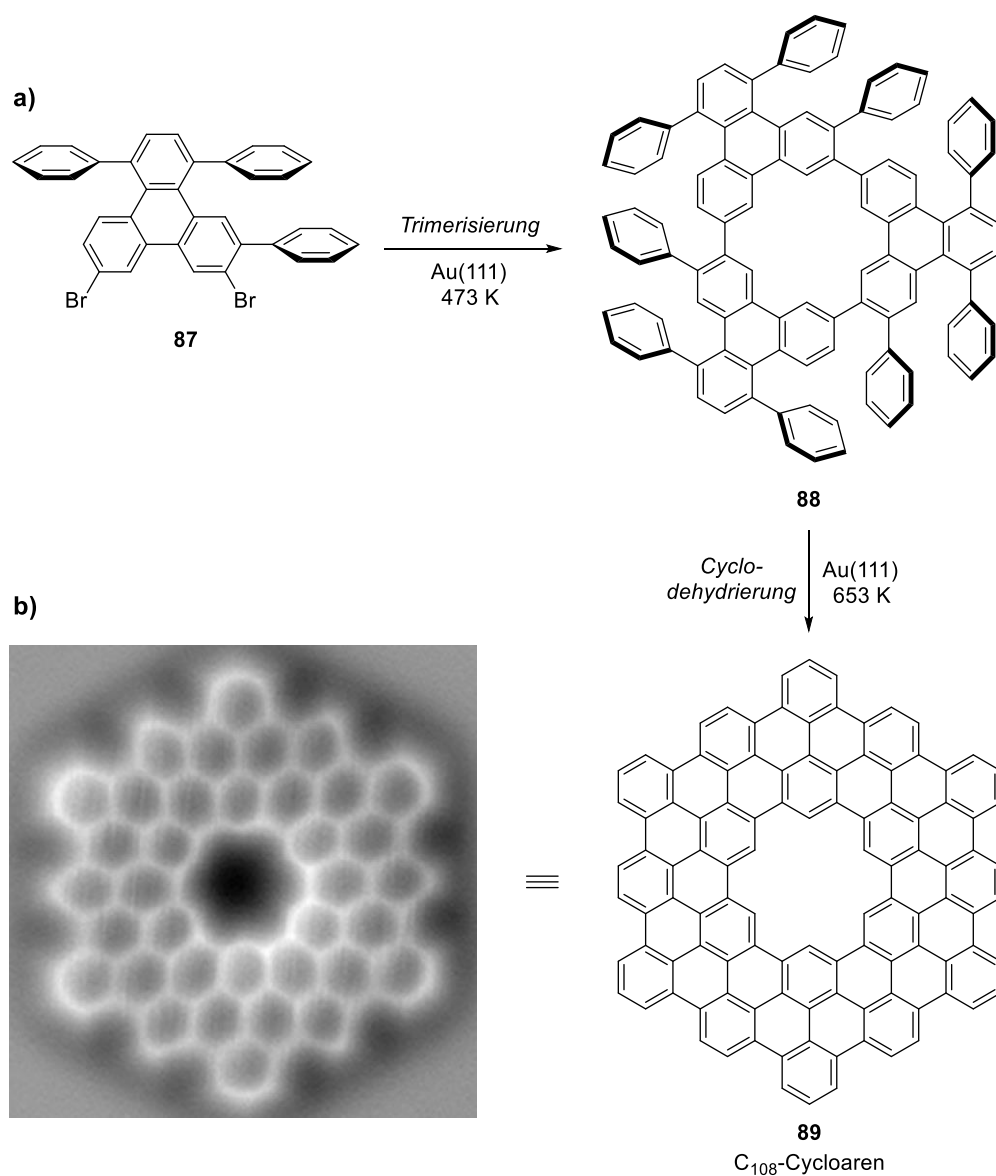
Die *on-surface*-Synthese kann als erweiterte heterogene Katalyse aufgefasst werden und hat einige Vorteile gegenüber der klassischen Lösungsmittel-basierten Chemie.^[90] Neuartige PAHs können in einem „*bottom-up*“-Ansatz hochkontrolliert dargestellt werden, indem einfache monomere Vorläufer, die den erwünschten Materialeigenschaften entsprechend designed werden können, auf eine reaktive Oberfläche aufgedampft werden. Da unter Ultrahochvakuum-Bedingungen gearbeitet wird, können mögliche Kontaminationen, die beim Verwenden eines Lösungsmittels auftreten könnten, ausgeschlossen werden. Auf der Oberfläche können die Monomere temperaturabhängig verschiedene Reaktionen eingehen und so hierarchisch neuartige, zweidimensionale Strukturen aufgebaut werden. Dabei können Intermediate und Nanostrukturen mit hohem Molekulargewicht realisiert werden, die durch Lösungsmittel-basierter Chemie aufgrund von Löslichkeitsproblemen nicht darstellbar wären. Ein weiterer Vorteil dabei ist, dass die Reaktion, wie oben schon erwähnt, dabei *in situ* mit hochauflösenden, bildgebenden Analytik-Methoden nachverfolgt werden kann.^[91-93]

Ein Beispiel für eine hierarchische *on-surface*-Synthese eines PAHs ist eine Arbeit von GOTTFRIED *et al.*, die in Schema 19 dargestellt ist.^[94] Sie synthetisierten das Dibrom-*m*-terphenyl **84**, das unter Ultrahochvakuum-Bedingungen auf eine Kupfer-Oberfläche aufgedampft wurde. Durch Erhitzen der Oberfläche auf 300 K konnte zunächst die Bildung des Polymers **85** beobachtet werden, bei dem Kupfer-Atome aus der Oberfläche inkorporiert wurden. Durch weiteres Erhitzen auf 550 K konnte schließlich eine ULLMANN-Kupplung zum Hyperbenzol **86** initiiert werden, das durch STM scharf abgebildet werden konnte.^[94]



Schema 19: a) On-surface-Synthese und b) STM-Abbildung^[94] von Hyperbenzol **86**.

Ein letztes Beispiel für eine *on-surface*-Synthese von GOTTFRIED *et al.* ist in Schema 20 dargestellt. Das funktionalisierte Triphenylen **87** konnte in einer sechsstufigen Synthese dargestellt werden und fungierte als Monomer. Nach Aufdampfen auf eine Gold-Oberfläche konnte bereits bei 473 K die ULLMANN-Kupplung zu dem Trimer **88** beobachtet werden. Durch weiteres Erhitzen der Oberfläche auf 653 K konnte eine Cyclodehydrierung zum C₁₀₈-Cycloaren **89** eingeleitet werden. Zur Nachverfolgung der Reaktion wurde in diesem Fall auch kontaktlose Rasterkraftmikroskopie („*non-contact atomic force microscopy*“, nc-AFM) angewendet, durch die das Cycloaren **89** in beeindruckender Auflösung abgebildet werden konnte (siehe Schema 20 b).^[95]



Schema 20: a) On-surface-Synthese und b) nc-AFM-Abbildung^[95] von C₁₀₈-Cycloaren 89.

Somit stellen HF-zipping und die *on-surface*-Synthese, oder eine Kombination aus beiden, leistungsstarke Methoden zum effizienten und selektiven Aufbau von PAHs dar, durch die neue Möglichkeiten zur rationalen Synthese von neuartigen, organischen Halbleitermaterialien eröffnet werden.

2. Zielsetzung

Obwohl schon eine Vielzahl an Pentacen-Derivate synthetisiert und untersucht wurden, ist es noch immer schwierig von dem Einzelmolekül auf die resultierende Festkörperstruktur und damit auf die Leitfähigkeit in Dünnschichten zu schließen. Zum besseren Verständnis dieser Struktur-Ladungsträgermobilität-Beziehung sollte im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 1083 (Struktur und Dynamik innerer Grenzflächen) ein Substrat synthetisiert werden, das einen Hybrid der schon intensiv untersuchten Pentacene PEN **24** und PFP **33** darstellt. Ein möglicher Kandidat hierfür wäre das unilateral fluorierte F₆PEN **90** (siehe Abbildung 13) bei dem nur eine Seite des Moleküls durch Fluor substituiert ist. Das Substitutionsmuster induziert darüber hinaus ein Dipolmoment, was zu definierten Strukturen in der festen Phase führen könnte. Durch eine etablierte Synthese des F₆PENs **90** bestünde die Möglichkeit der Darstellung von verwandten Tetracen-Derivaten, wie zum Beispiel das unilateral fluorierte F₅TET **91** oder F₃TET **92**, deren Struktur im Festkörper mit dem des F₆PEN **90** verglichen werden könnte. Eine weitere interessante Verbindung stellt das F₂PEN **93**, mit Fluorsubstituenten in 6- und 13-Position, dar. Während das entsprechende Chlor-Derivat schon bekannt und studiert ist,^[96] existieren noch keine optoelektronischen Untersuchungen zu der Fluor-Variante. Da der zentrale Ring in Pentacenen eine bekannte Schwachstelle ist,^[44,46,47] sind die elektronischen und strukturellen Effekte einer Fluorierung in dieser Position von großem Interesse.

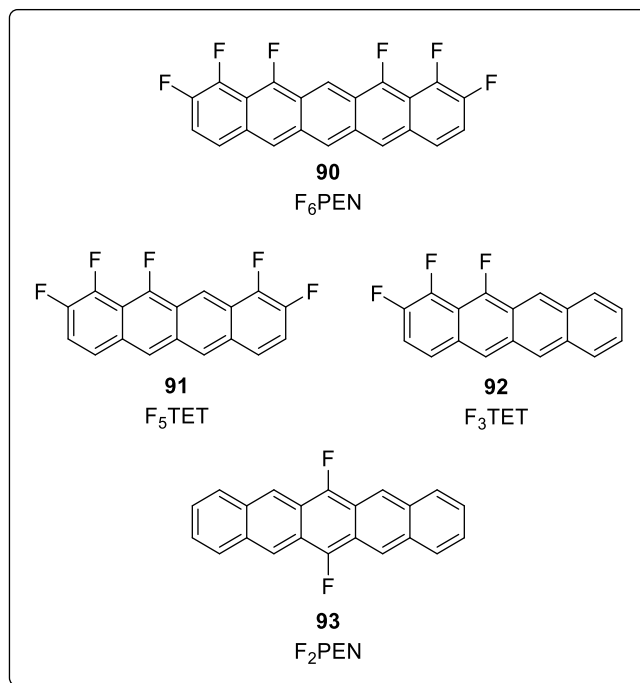


Abbildung 13: Angestrebte Zielverbindungen dieser Arbeit im Bereich der partiell fluorierten Acene.

Die Zielverbindungen dieser Arbeit im Bereich der DNTTs sind in Abbildung 14 dargestellt. Ein Hauptmerkmal liegt dabei in der Synthese des F₈DNTTs **94**, da es durch seinen hohen Fluorierungsgrad ein ähnliches Gegenstück zum unfunktionalisierten DNTT **6** darstellen könnte, wie PFP **33** zu PEN **24**. Weiterhin sollten durch eine etablierte Synthese des Tetrafluornaphthalin-Bausteins im F₈DNTT **94** alle Werkzeuge vorhanden sein, um Derivate wie F₄DNTT **95** und das *Push-Pull*-DNTT **96** darzustellen. Diese beiden Verbindungen sind besonders aufgrund ihres intrinsischen Dipol-Moments interessant, da dessen Effekte auf die Festkörperstruktur untersucht werden könnten. Eine weitere interessante Verbindung stellt F₆DNTT **97** dar. Als Pendant zum F₆PEN **90** könnten Ähnlichkeiten und Unterschiede der Struktur im Festkörper und der optoelektronischen Eigenschaften untersucht werden. Als letzte Zielverbindung sollte das N₆DNTT **98** genannt werden, das nicht aus partiell fluorierten Naphthalinen aufgebaut ist, sondern aus Pyridopyrimidinen, die ein alternierendes Muster aus Stickstoff- und Kohlenstoffatomen im Rückgrat aufweisen.

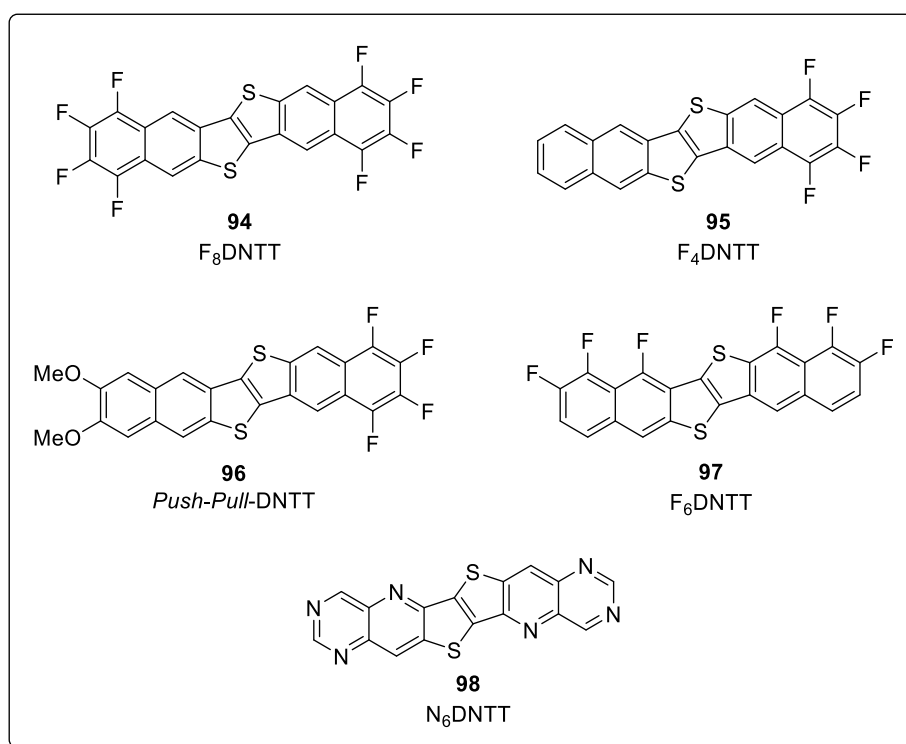


Abbildung 14: Angestrebte funktionalisierte DNTTs dieser Arbeit.

In einem weiteren Projekt sollten teilfluorierte Monomere dargestellt werden, die in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe GOTTFRIED in *on-surface*-Synthesen zu neuartigen Kohlenstoffallotropen umgesetzt werden sollten. Dabei sollte HF-*zipping* als effiziente Methode zum Aufbau von 2D-Strukturen auf einer Gold-Oberfläche angewendet werden.

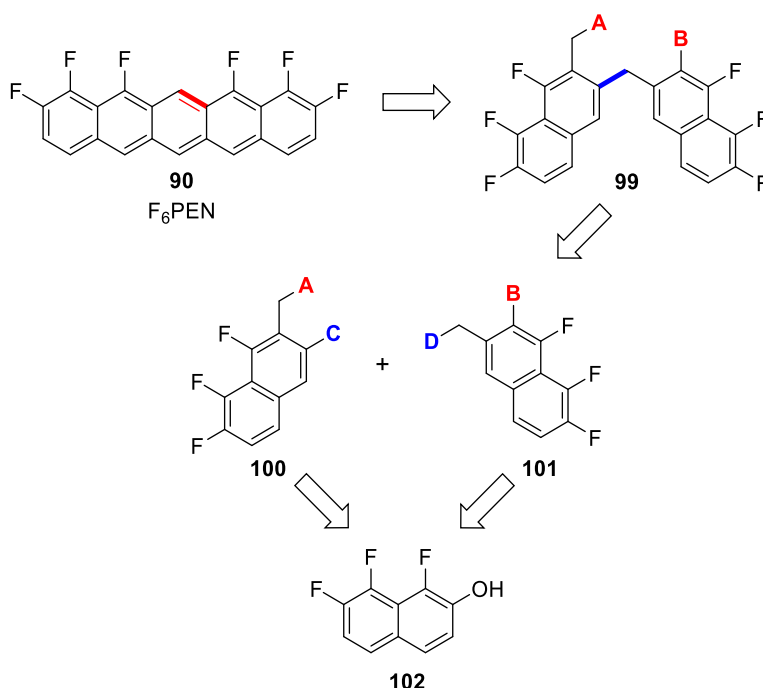
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese partiell fluorierter Acene

3.1.1 Darstellung von F₆PEN

Die Synthese des F₆PEN **90** beruht auf hervorragenden Vorarbeiten von YVONNE GRELL und ANNA LONNY CHRISTA SCHILLER im Rahmen ihrer Masterarbeiten und auf der fruchtbaren Zusammenarbeit mit PHILIPP ECKHARDT HOFMANN im Rahmen seiner Promotion.^[97–100]

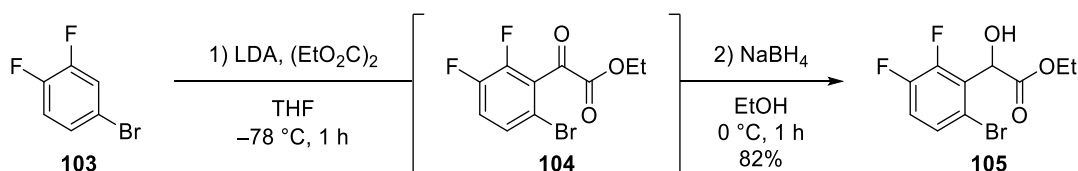
Die Retrosynthese von F₆PEN **90** ist in Schema 21 dargestellt. Zur Realisierung des unilateralen Substitutionsmusters sollte ein schrittweiser Aufbau des zentralen Rings durch zwei komplementäre Kupplungsreaktionen durchgeführt werden.^[100] Im letzten Schritt sollte die rote Bindung durch eine intramolekulare Kupplung des verbrückten Vorläufers **99** aufgebaut werden. Dabei könnte **A** eine Carbonyl- oder Carboxylfunktion darstellen und **B** ein Aryl(pseudo)halogenid. Zum Aufbau der blauen Bindung in **99** könnte eine klassische Kreuzkupplung mit **C** als transmetallisierender Spezies und **D** als Benzylhalogenid durchgeführt werden. Die entsprechenden Bausteine **100** und **101** sollten dabei aus einem gemeinsamen Vorläufer, dem literaturbekannten^[101] Trifluornaphthol **102**, zugänglich sein.



Schema 21: Retrosynthese des unilateral fluorierten F₆PEN **90**.

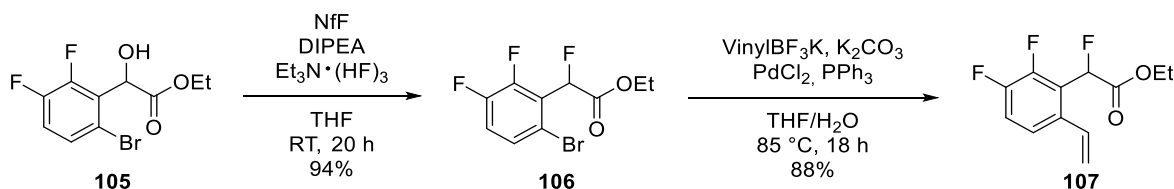
Im Rahmen ihrer Masterarbeiten gelang es SCHILLER und GRELL die sechsstufige Synthese des Trifluornaphthols **102** von INOUE *et al.* zu reproduzieren und sogar noch zu optimieren.^[98,99,101]

Diese optimierte Prozedur sollte nun zunächst im Multigramm-Maßstab reproduziert werden. Die Synthese beginnt mit der *ortho*-Lithiierung und Acylierung des Difluorbenzols **103**. Der *in situ* gebildete α -Ketoester **104** wurde in einem Eintopf-Verfahren mit Natriumborhydrid zum entsprechenden Alkohol **105** reduziert, der in 82% Ausbeute über zwei Stufen isoliert werden konnte (siehe Schema 22).



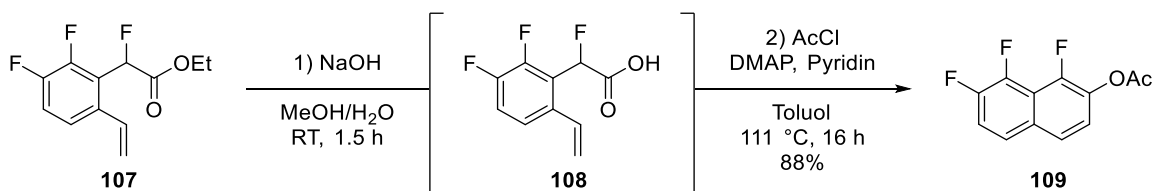
Schema 22: Acylierung des Difluorbenzols **103** und anschließende Reduktion zum α -Hydroxyester **105**.

Bei der anschließenden Deoxofluorierung gab es Schwierigkeiten die von INOUE *et al.* angegebenen Ausbeuten zu reproduzieren. Daher setzte SCHILLER den α -Hydroxyester **105** nach Bedingungen von HUFFMAN *et al.* mit Perfluorbutansulfonylfluorid und Triethylamin-trihydrofluorid um.^[98,102] Dabei konnte der gewünschte α -Fluorester **106** in exzellenter Ausbeute erhalten werden (siehe Schema 23). Anschließend konnte **106** in einer SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung mit Kaliumvinyltrifluoroborat zum Styrol **107** umgesetzt werden.^[101]



Schema 23: Deoxofluorierung und SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung zu Styrol **107**.

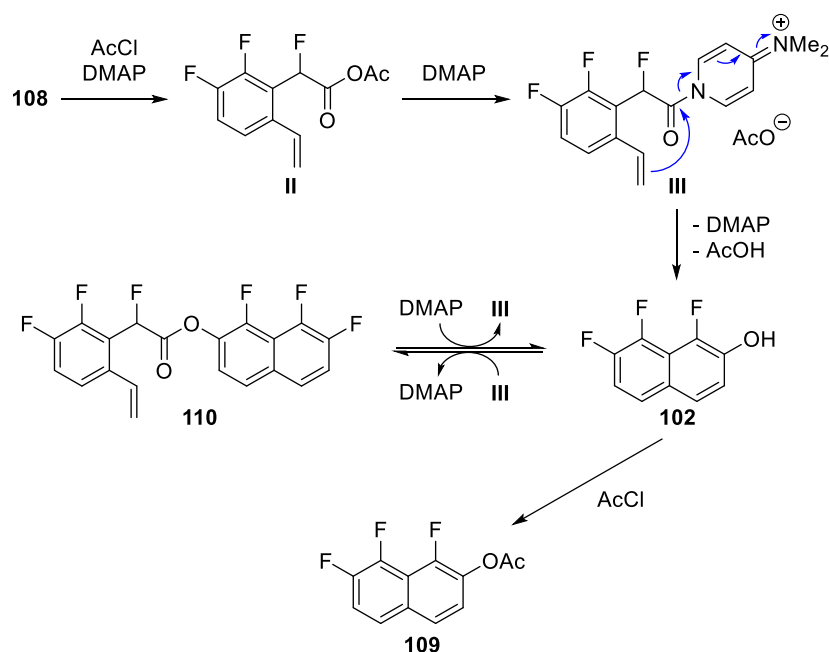
Nun wurde die Esterfunktion zunächst verseift und die *in situ* gebildete Carbonsäure **108** mit Acetylchlorid und 4-(Dimethylamino)pyridin umgesetzt (siehe Schema 24). Dabei konnte das Naphthalin **109** in 88% Ausbeute isoliert werden.^[101]



Schema 24: Verseifung und DMAP-katalysierte Benzanellierung zu Naphthalin **109**.

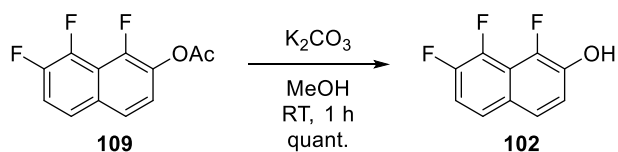
Der von INOUE *et al.* postulierte Mechanismus dieser Benzanellierung ist in Schema 25 dargestellt. Zunächst wird die Carbonsäure **108** unter DMAP-Katalyse mit Acetylchlorid in das gemischte Anhydrid **II** überführt. Dieses kann von DMAP nukleophil angegriffen werden, unter Ausbildung

des Aktivesters **III**. Durch einen intramolekularen Angriff des Vinylrestes und Deprotonierung des entstehenden benzyllischen Carbeniumions wird das Naphthol **102** aufgebaut. Dieses kann nun entweder mit dem Aktivester **III** zum dimeren Nebenprodukt **110** abreagieren, oder mit Acetylchlorid zum gewünschten Acetat **109**. INOUE *et al.* zeigten, dass sie das isolierte Dimer **110** unter den gleichen Bedingungen ebenfalls in das Acetat **109** überführen konnten.^[101]



Schema 25: Postulierter Mechanismus der DMAP-katalysierten Benzanellierung.

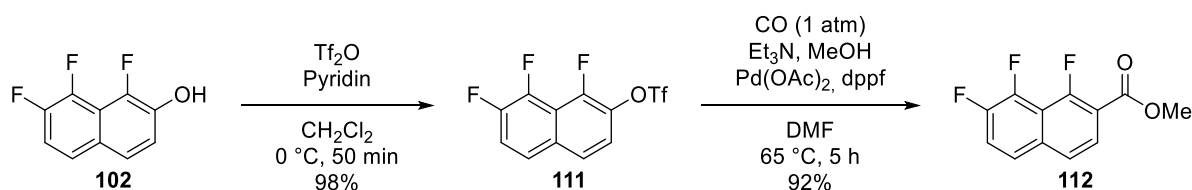
Zuletzt wurde das Acetat **109** durch Verseifung mit Kaliumcarbonat in Methanol quantitativ zum Naphthol **102** umgesetzt (siehe Schema 26). Damit konnte die literaturbekannte Synthese,^[101] bzw. die optimierte Prozedur,^[98,99] erfolgreich reproduziert werden.



Schema 26: Verseifung des Esters zum Naphthol **102**.

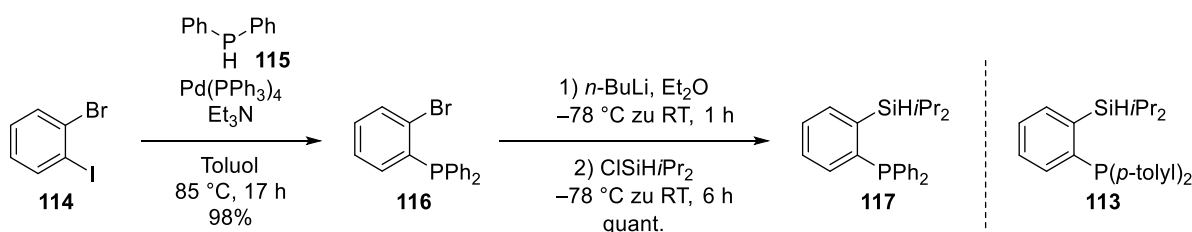
Als Nächstes sollte die Synthese des Bausteins, der die transmetallierende Spezies trägt, nach der Masterarbeit von GRELL reproduziert werden.^[99] Die Methode der Wahl für die Kupplung beider Bausteine war eine SUZUKI-MIYaura-Reaktion, sodass ein entsprechender Boronsäureester dargestellt werden sollte. Dazu wurde das Naphthol **102** zunächst mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Pyridin als Base in annähernd quantitativer Ausbeute in das Triflat **111** überführt (siehe Schema 27). Zur Einführung eines C₁-Bausteins sollte nun eine carbonylierende Veresterung in Anlehnung an Bedingungen^[103] von KRUSE *et al.* durchgeführt werden. Als

Katalysatorsystem wurde Palladium(II)acetat und 1,1'-Bis(di-phenylphosphino)ferrocen in einem Methanol/Dimethylformamid-Gemisch gewählt, um zum entsprechenden Methylester zu gelangen. Praktischerweise war kein Überdruck von Kohlenstoffmonoxid für einen vollständigen Umsatz des Triflats **111** erforderlich. Durch einfaches Austauschen der Argonatmosphäre durch Kohlenstoffmonoxid konnte der Methylester **112** unter diesen Bedingungen nach 5 h Reaktionszeit in bis zu 92% Ausbeute isoliert werden.



Schema 27: Triflierung des Naphthols und carbonylierende Veresterung unter Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre.

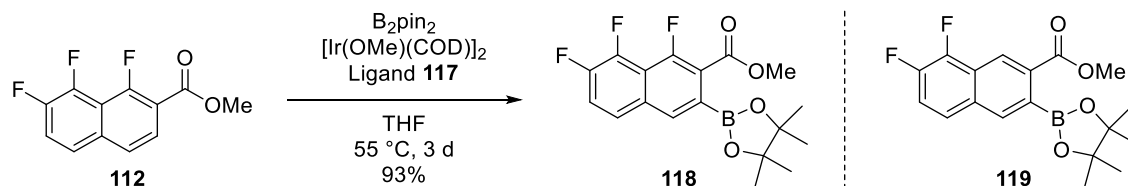
Im letzten Schritt der Synthese des Bausteins mit der transmetallierenden Spezies sollte eine Iridium-katalysierte *ortho*-Borylierung^[104] nach SMITH *et al.* durchgeführt werden. Da der für die Reaktion benötigte Ligand **113** nicht kommerziell erhältlich war, hat GRELL im Rahmen ihrer Masterarbeit eine leicht modifizierte Version in einer zweistufigen Synthese dargestellt (siehe Schema 28). Zunächst wurde das Iodobenzol **114** in einer Palladium-katalysierten Kupplung mit Diphenylphosphan (**115**) zum Phosphin **116** umgesetzt.^[105] Nun wurde ein Halogen-Lithium-Austausch durchgeführt und das Anion mit dem entsprechenden Chlorsilan abgefangen. Dabei konnte der modifizierte Ligand **117** mit 98% Ausbeute über zwei Stufen isoliert werden.^[99]



Schema 28: Synthese des Liganden für die *ortho*-Borylierung.

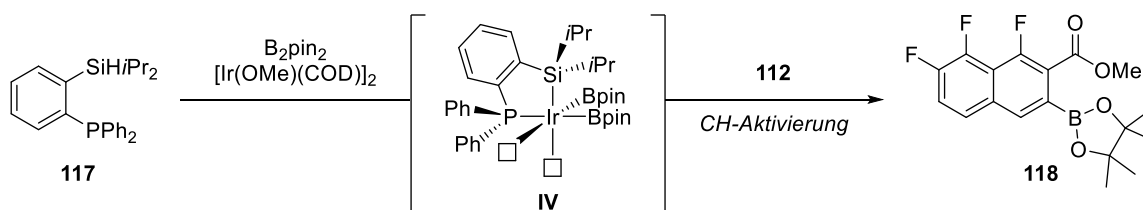
Mit Ligand **117** in der Hand konnte nun die *ortho*-Borylierung an Ester **112** getestet werden. Analog zur Literatur^[104] wurde (1,5-Cyclooctadien)(methoxy)iridium(I)-Dimer als Katalysator und Bis(pinacolato)diboron als Bor-Quelle verwendet (siehe Schema 29). Im 300 mg-Maßstab benötigte die Reaktion drei Tage für vollständigen Umsatz des Startmaterials. Die NMR-Analyse des Rohproduktes zeigte eine Ausbeute von 93% für den gewünschten Boronsäureester **118**. Als Nebenprodukte konnten das protodefluorierte F_2 -Naphthalin **119** sowie das bei der Reaktion generierte Pinakolboran identifiziert werden. Da sich der Boronsäureester **118** bei einer

säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel zersetzte, wurde das Rohprodukt in der späteren SUZUKI-Kupplung direkt weiter umgesetzt.



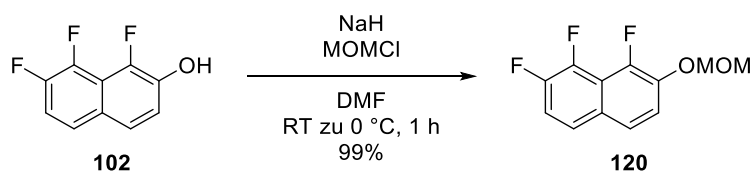
Schema 29: Iridium-katalysierte *ortho*-Borylierung des Esters **112**.

Der von SMITH *et al.* postulierte Verlauf der *ortho*-Borylierung ist in Schema 30 dargestellt.^[104] Zunächst reagiert der Ligand **117** mit Bis(pinacolato)diboron und dem Iridium-Katalysator zur Zwischenstufe **IV**. Dabei koordiniert der Ligand monoanionisch und bidentat unter Verdrängung der labilen Cyclooctadien-Liganden. Neben den koordinierten Bpin-Einheiten verbleiben zwei freie Koordinationsstellen in der Ligandensphäre des Iridiums. Dabei dient eine zur Koordination der Esterfunktion des Substrats und die andere zur Spaltung der CH-Bindung in *ortho*-Position, wobei eine Bpin-Einheit übertragen wird.



Schema 30: Postulierter Verlauf der Iridium-katalysierten *ortho*-Borylierung.

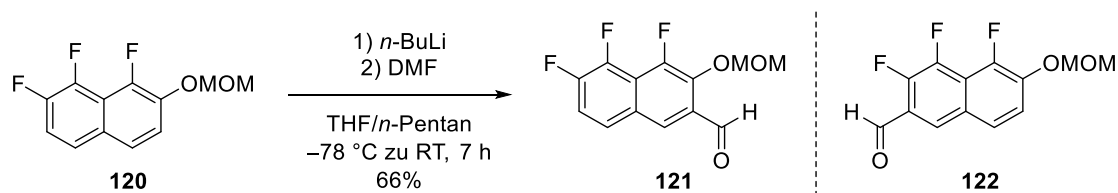
Nun sollte, in Zusammenarbeit mit HOFMANN, die Synthese des Benzylhalogenid-Bausteins nach der Masterarbeit von SCHILLER reproduziert werden.^[98] Dazu wurde der gemeinsame Vorläufer **102** zunächst in annähernd quantitativer Ausbeute mit einer Methoxymethyl-Gruppe versehen (siehe Schema 31).



Schema 31: Installation der MOM-Gruppe an Naphthol **102**.

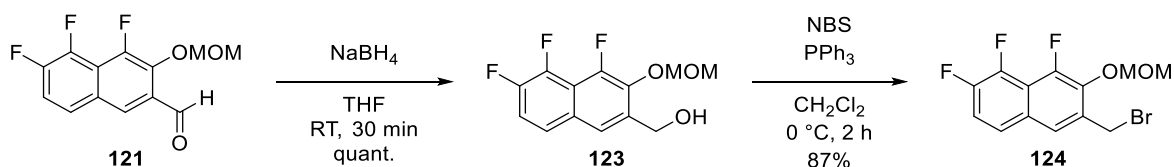
Im nächsten Schritt sollte die dirigierende Wirkung der MOM-Funktion^[106] genutzt werden, um eine selektive *ortho*-Lithiierung durchzuführen. Dazu wurde der MOM-Ether **120** zunächst für 6 h mit *n*-Butyllithium in einem *n*-Pentan/THF-Gemisch deprotoniert und die lithiierte Spezies anschließend mit Dimethylformamid zur Einführung einer Aldehyd-Funktion abgefangen (siehe

Schema 32). Das gewünschte Produkt **121** konnte dabei in 66% Ausbeute isoliert werden, jedoch konnte auch die Bildung des Regioisomers **122** beobachtet werden, das auf die konkurrierende Deprotonierung in *ortho*-Position zu dem Fluorsubstituenten zurückzuführen ist.



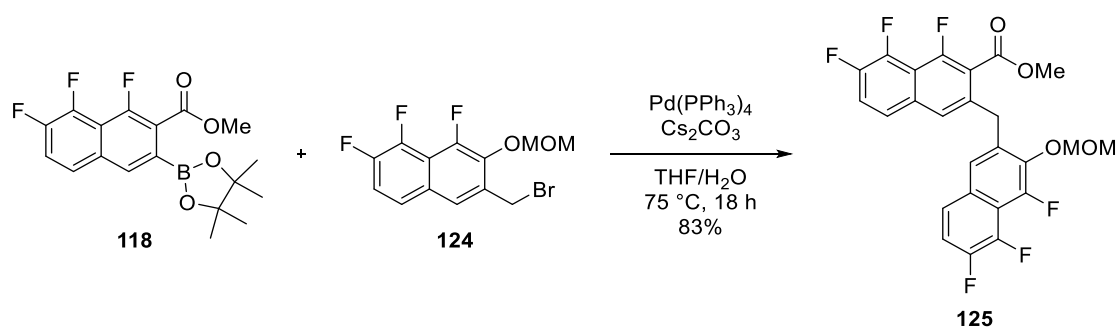
Schema 32: *ortho*-Lithiierung und Carbonylierung des MOM-Ethers **120**.

Nun wurde der Aldehyd **121** zunächst mit Natriumborhydrid zum entsprechenden Alkohol **123** reduziert und anschließend in einer APPEL-Reaktion in das gewünschte Benzylbromid **124** überführt (siehe Schema 33).



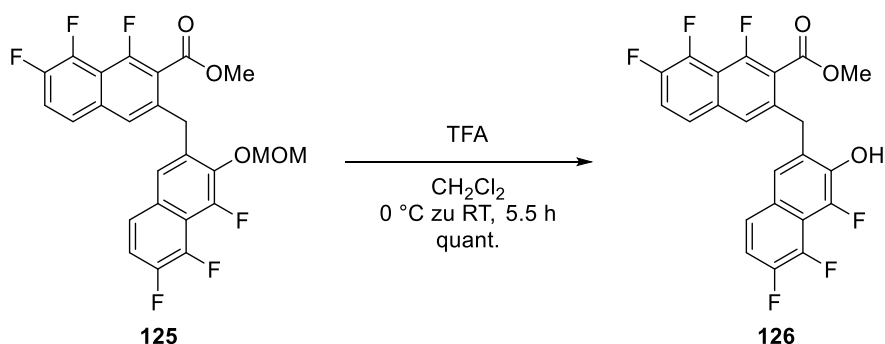
Schema 33: Reduktion der Aldehyd-Funktion und APPEL-Reaktion zum Benzylbromid **124**.

Anschließend konnte die SUZUKI-Kupplung des Boronsäureesters **118** mit dem Benzylbromid **124** durchgeführt werden. Unter Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator und Cäsiumcarbonat als Base in einem THF/Wasser-Gemisch konnte das entsprechende verbrückte Bisnaphthalin **125** in 83% Ausbeute isoliert werden (siehe Schema 34).



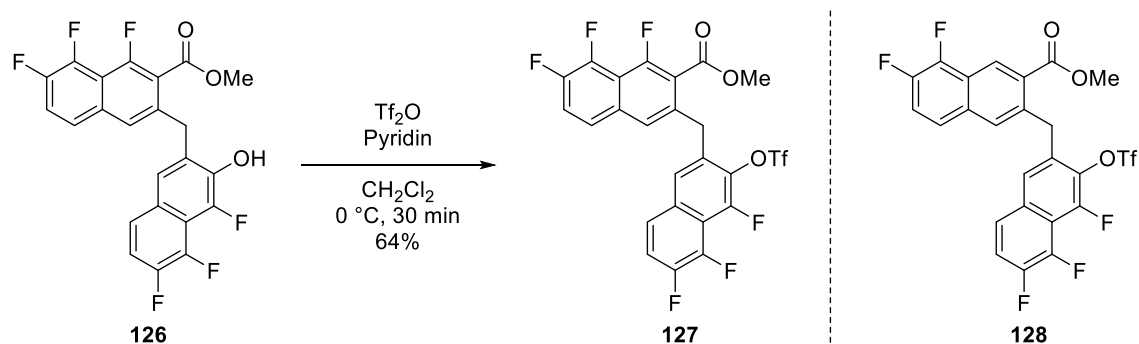
Schema 34: Kupplung des Benzylbromids **124** mit dem Boronsäureester **118** in einer SUZUKI-Reaktion.

Zur Vorbereitung des finalen Ringschlusses sollte nun zunächst die MOM-Gruppe mit Trifluoressigsäure abgespalten werden. Das entschützte Naphthol **126** konnte in quantitativer Ausbeute isoliert werden (siehe Schema 35).



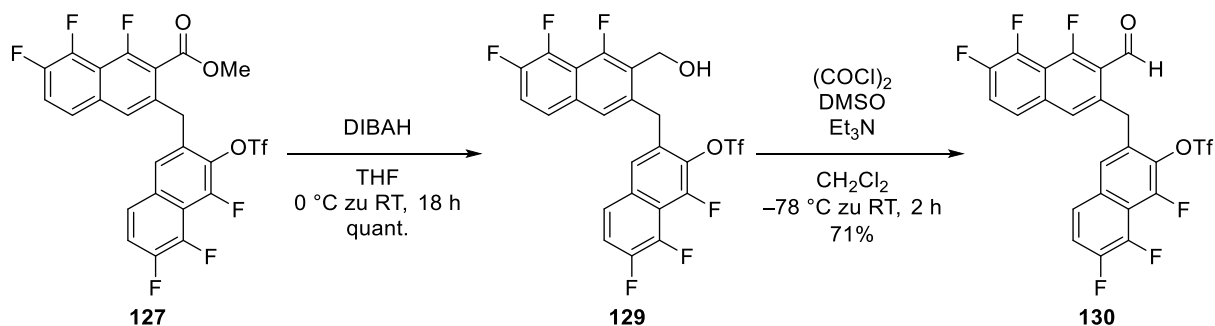
Schema 35: Abspaltung der MOM-Gruppe in saurem Milieu.

Anschließend wurde das Naphthol **126** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 64% Ausbeute in das entsprechende Triflat **127** überführt (siehe Schema 36). Auf dieser Stufe konnte das defluorierte Bisnaphthalin **128**, das auf das Nebenprodukt der *ortho*-Borylierung zurückzuführen ist, säulenchromatographisch abgetrennt werden.



Schema 36: Triflierung des Naphthols **126** und Abtrennung des Nebenproduktes **128**.

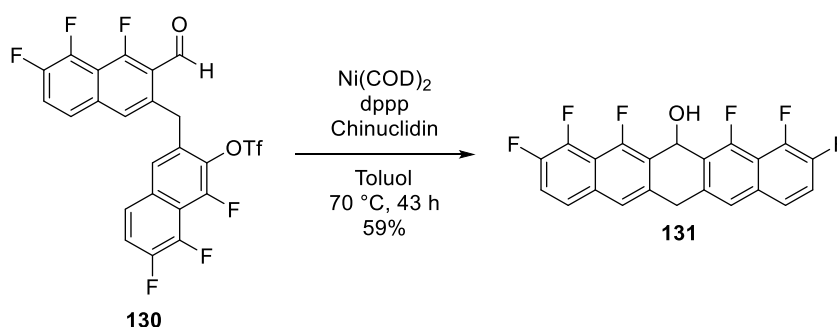
Nun wurde der Ester **127** zunächst mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid zum Alkohol **129** reduziert und anschließend unter SWERN-Bedingungen zum Aldehyd **130** reoxidiert, welcher in 71% Ausbeute über zwei Stufen isoliert werden konnte (siehe Schema 37).



Schema 37: Reduktion des Esters **127** mit DIBAL-H und Reoxidation zum Aldehyd **130** unter SWERN-Bedingungen.

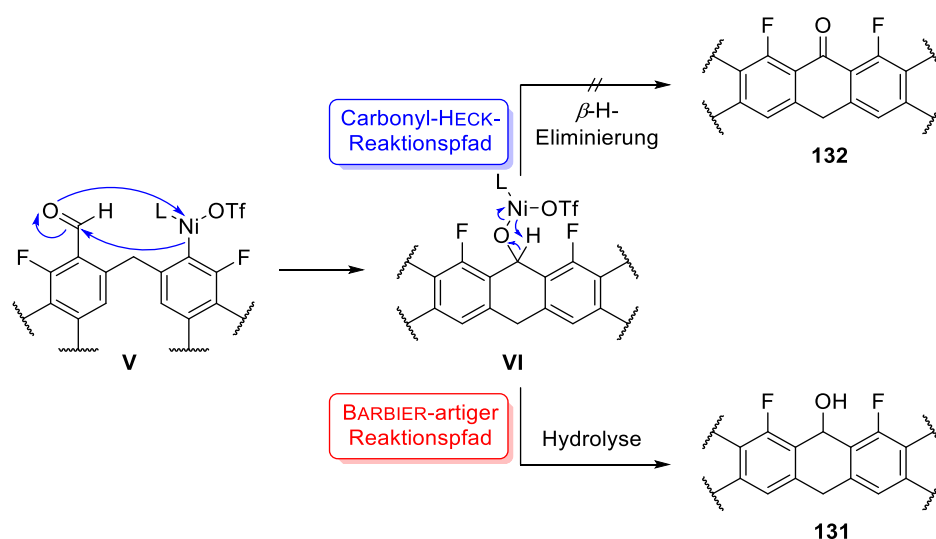
Das verbrückte Bisnaphthalin **130**, das zum Einen eine Aldehyd-Funktion trägt und zum Anderen ein Triflat aufweist, sollte nun in einer Nickel-katalysierten Carbonyl-HECK-Reaktion^[107,108] nach

einer Vorschrift von NEWMAN *et al.* umgesetzt werden. Dabei fungierte 1,3-Bis(diphenylphosphin)propan als Ligand und Chinuclidin als Base. Im Gegensatz zur Literatur mussten hier jedoch stöchiometrische Mengen an Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) eingesetzt werden, um einen vollständigen Umsatz des Startmaterials **130** zu gewährleisten. Überraschenderweise konnte dabei nach 43 h Reaktionszeit der Alkohol **131** in 59% Ausbeute isoliert werden (siehe Schema 38) und nicht das entsprechende Keton, welches gemäß der Literatur zu erwarten war.



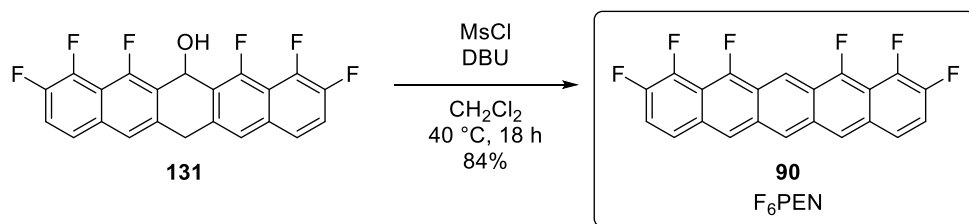
Schema 38: Nickel-katalysierte Zyklisierung zum Dihydropentacenol **131**.

Ein möglicher Mechanismus, der die Bildung des Alkohols anstelle des Ketons erklären könnte, ist in Schema 39 dargestellt. Zunächst findet eine oxidative Addition des Nickel(0)-Katalysators in die Kohlenstoff-Triflat-Bindung statt unter Ausbildung der Nickel(II)-Spezies **V**. Dieses Carbanion kann nun in einem BARBIER-artigen intramolekularen Angriff an die Aldehyd-Funktion addieren. Die pentazyklische Zwischenstufe **VI** könnte nun, analog zur Literatur, eine β -H-Eliminierung zum Keton **132** unter Rückbildung des Nickel(0)-Katalysators durchführen. Offensichtlich ist dieser Schritt bei diesem Substrat jedoch gehemmt, sodass das Nickel-Alkoholat **VI** erst bei der wässrigen Aufarbeitung zum entsprechenden Alkohol **131** hydrolysiert wird. Da der Katalysator auf diesem Reaktionspfad nicht zurückgebildet wird, erklären sich so auch die benötigten stöchiometrischen Mengen an Ni(COD)_2 .



Schema 39: Postulierter Mechanismus der Bildung des Dihydropentacenols **131**.

Im letzten Schritt der Synthese sollte das Dihydropentacenol **131** zum gewünschten Pentacen umgesetzt werden. Dazu wurde **131** mit Methansulfonylchlorid und DBU in Methylenchlorid versetzt. Dabei bildete sich *in situ* zunächst das entsprechende Mesylat, das anschließend in 84% Ausbeute zu F_6 PEN **90** eliminiert wurde (siehe Schema 40).



Schema 40: Mesylierung und Eliminierung zu F_6 PEN **90**.

Zur sauberen Isolierung von F_6 PEN **90** wurde dessen extrem geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln genutzt.^[100] Das Reaktionsgemisch der Eliminierung wurde daher in ein EPPENDORF-Vial überführt und zentrifugiert. Das F_6 PEN **90** bildete dabei ein Pellet und die meisten Verunreinigungen verblieben gelöst im Zentrifugat, welches dekantiert wurde. Auf diese Weise wurde das F_6 PEN **90** nacheinander mit Wasser, Aceton und Methylenchlorid gewaschen und als intensiv blauer Feststoff mit hoher Reinheit isoliert (siehe Abbildung 15).



Abbildung 15: Frisch hergestelltes **F₆PEN 90**.

Jedoch brachte die geringe Löslichkeit von **F₆PEN 90** auch Herausforderungen mit sich. So konnte in keinem gängigen NMR-Lösungsmittel ein brauchbares Spektrum erhalten werden, da die Signale im Rauschen verschwanden. Dennoch konnten in Zusammenarbeit mit Frau Dr. XIULAN XIE durch Verwendung von geschmolzenem, deuteriertem Naphthalin als Lösungsmittel bei 95 °C interpretierbare Spektren aufgenommen werden.^[100] Im ¹H-NMR-Spektrum konnten trotz leichter Überlagerung mit den Lösungsmittelsignalen und deren ¹³C-Satelliten alle erwarteten Signale beobachtet werden (siehe Abbildung 16).

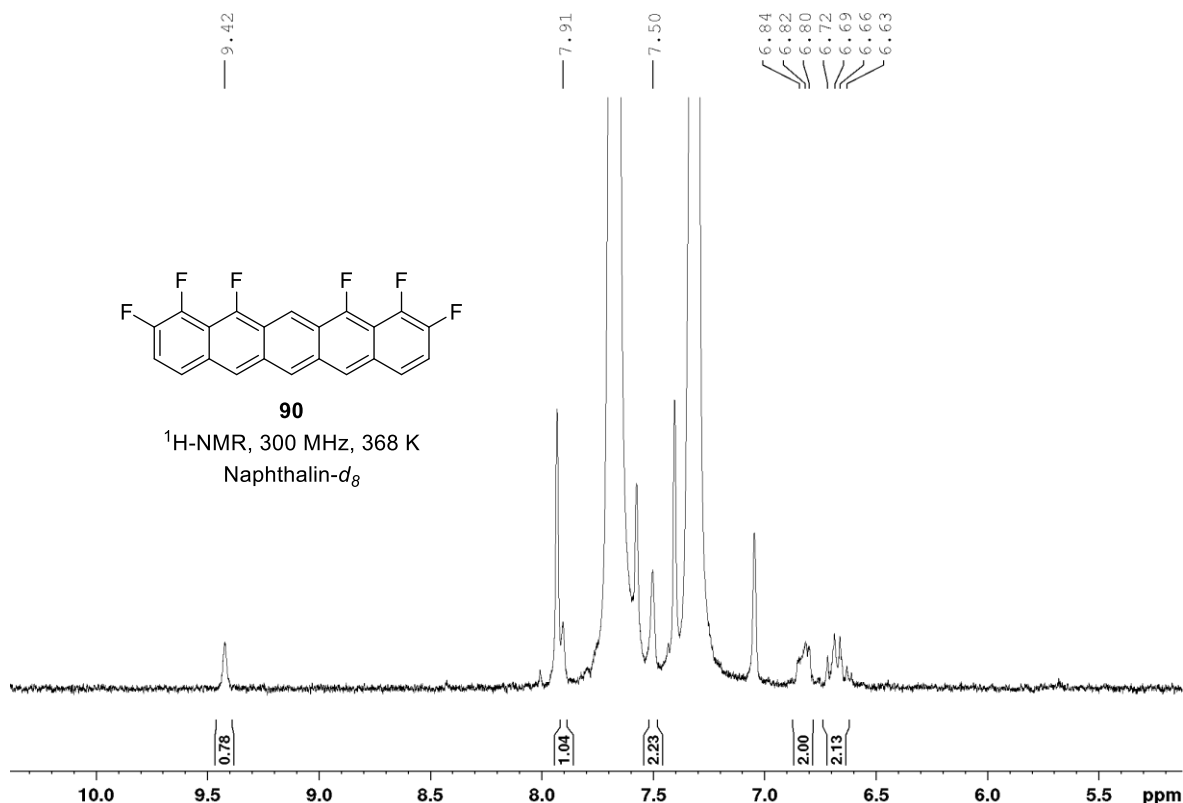


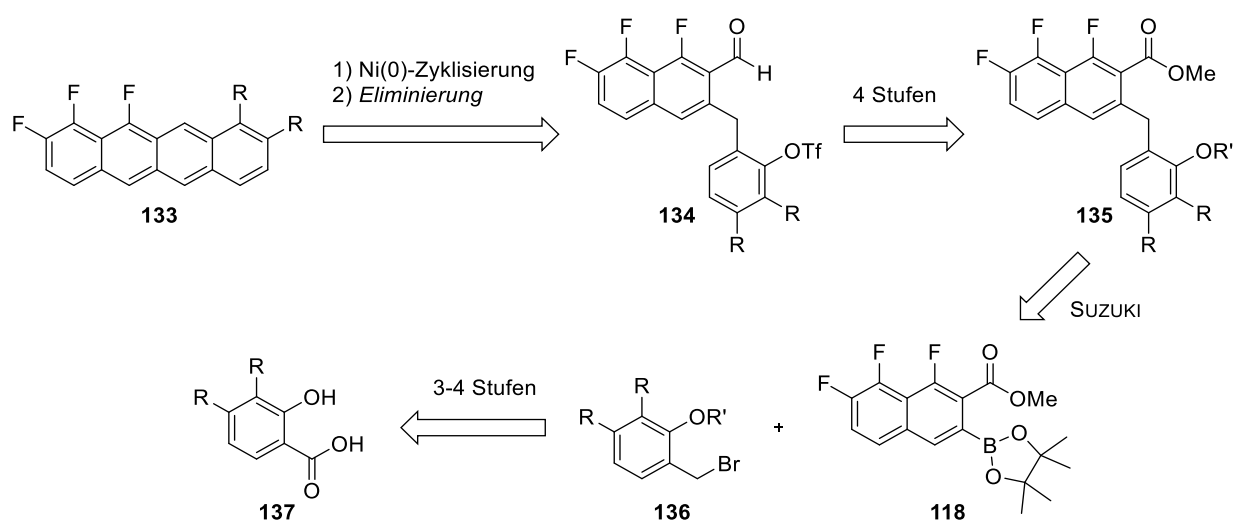
Abbildung 16: ¹H-NMR von **F₆PEN 90** in Naphthalin-*d*₈ bei 95 °C.

Zusammenfassend konnte **F₆PEN 90** in 6.3% Ausbeute mit einer längsten linearen Sequenz von 17 Stufen, ausgehend von 4-Brom-1,2-difluorbenzol (**103**), dargestellt werden. Die Untersuchungen

zur Festkörperstruktur und optoelektronischen Eigenschaften von F₆PEN **90** in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe WITTE (Molekulare Festkörperphysik, Philipps-Universität Marburg) werden in Abschnitt **3.1.5** diskutiert.

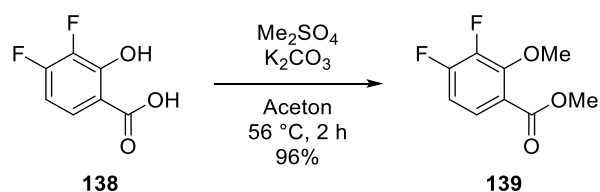
3.1.2 Darstellung von F₅TET

Die etablierte Synthese des unilateral fluorierten F₆PEN **90** ermöglichte die Darstellung^[100] von verwandten Tetracen-Derivaten des Typs **133** (siehe Schema 41). Analog sollte in den letzten beiden Schritten zunächst eine Nickel-vermittelte Zyklisierung des Vorläufers **134** mit anschließender Eliminierung des entstehenden Alkohols durchgeführt werden. Der Vorläufer **134** wiederum sollte in vier Stufen aus dem Ester **135** mit entsprechend geschützter Phenol-Funktion zugänglich sein. Zum Aufbau der verbrückten Struktur sollte eine SUZUKI-Kupplung eines passenden Benzylbromids **136** mit dem aus der F₆PEN-Synthese schon bekannten Boronsäureester **118** durchgeführt werden. Die Benzylbromide **136** sollten schließlich in wenigen Stufen aus Salicylsäuren des Typs **137** darstellbar sein.



Schema 41: Retrosynthese für unilateral fluorierte Tetracene.

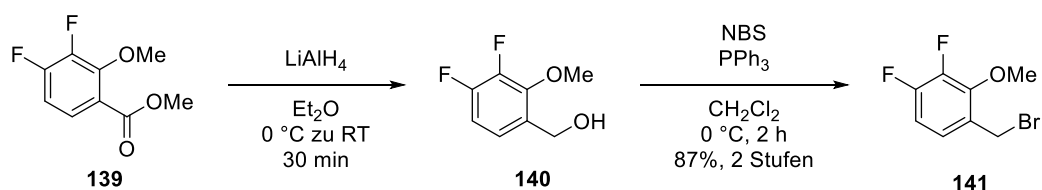
Ausgangspunkt der Synthese des F₅TETs **91** war die kommerziell erhältliche Difluorsalicylsäure **138**, die im ersten Schritt mit Dimethylsulfat zweifach methyliert wurde (siehe Schema 42). Der Ester **139** konnte dabei nach 2 h in 96% Ausbeute isoliert werden.



Schema 42: Doppelte Methylierung der Difluorsalicylsäure **138**.

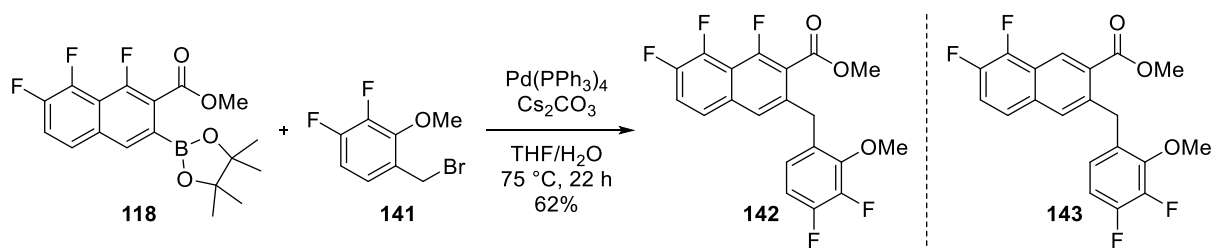
Nun wurde die Ester-Funktion zunächst mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol **140** reduziert und anschließend in einer APPEL-Reaktion in das Benzylbromid **141** überführt (siehe Schema 43). Bei dieser Reaktionssequenz wurde beobachtet, dass der Alkohol **140** sowie das Benzylbromid **141**

leicht flüchtige Substanzen sind. Daher wurden beide Reaktionen bei der wässrigen Aufarbeitung mit Methylenchlorid extrahiert und die Säulenchromatographien mit einem ebenfalls leicht flüchtigen Gemisch aus *n*-Pentan und Diethylether durchgeführt, um den Ausbeuteverlust beim Entfernen der Lösungsmittel zu minimieren.



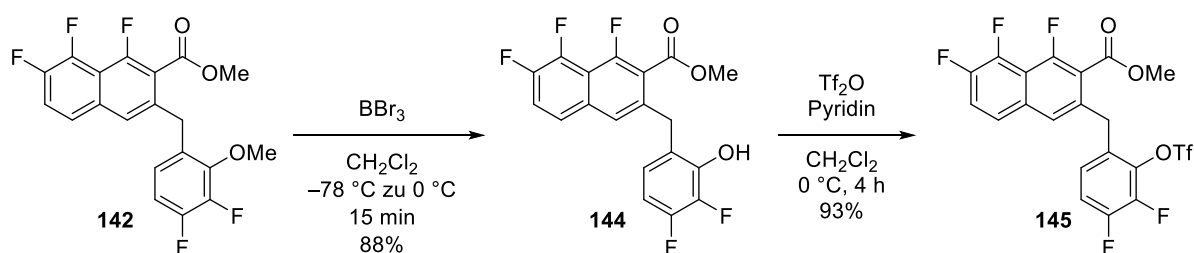
Schema 43: Reduktion des Esters **139** und APPEL-Reaktion zu Benzylbromid **141**.

Im nächsten Schritt sollte die Verknüpfung des Benzylbromids **141** mit dem Boronsäureester **118** in einer SUZUKI-Reaktion durchgeführt werden. Unter den gleichen Bedingungen wie zuvor bei der F₆PEN-Synthese konnte das verbrückte Benzyl-naphthalin **142** in 62% Ausbeute isoliert werden (siehe Schema 44). Diesmal konnte das entsprechende protodefluorierte Nebenprodukt **143** bereits auf dieser Stufe säulenchromatographisch abgetrennt werden.



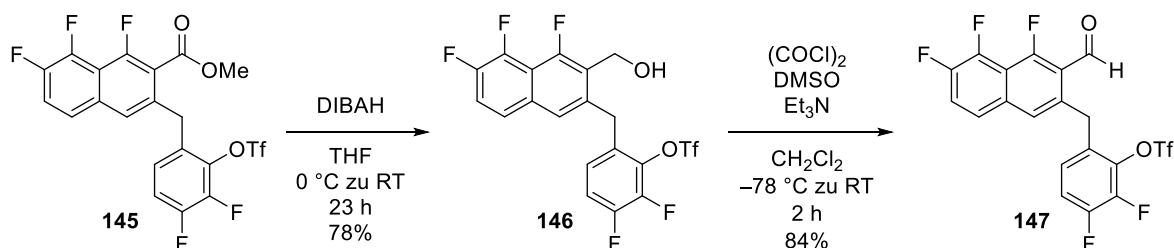
Schema 44: Verknüpfung des Benzylbromids **141** mit dem Pinakolboronat **118** in einer SUZUKI-Reaktion.

Zur Vorbereitung der Nickel-katalysierten Zyklisierung sollte nun zunächst der Methylether **142** in Anwesenheit der Methylester-Funktion^[109] selektiv gespalten werden. Dies gelang mit Hilfe von Bortribromid in Methylenchlorid bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Unter diesen Bedingungen konnte das freie Phenol **144** nach nur 15 min Reaktionszeit in 88% Ausbeute isoliert werden. Die anschließende Überführung in das Triflat **145** gelang mit Trifluormethansulfonsäure-anhydrid in 93% Ausbeute (siehe Schema 45).



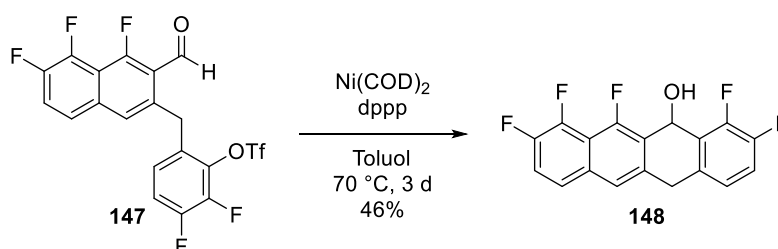
Schema 45: Spaltung des Methylethers **142** und Triflierung des Phenols **144**.

Anschließend wurde der Ester **145** mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid zum Alkohol **146** reduziert und dann nach SWERN zum entsprechenden Aldehyd **147** reoxidiert (siehe Schema 46).



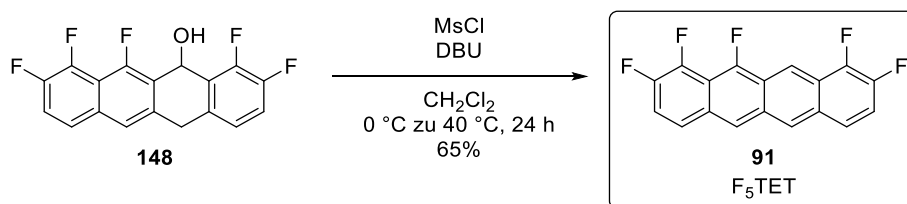
Schema 46: Reduktion des Esters **145** mit DIBALH und Reoxidation zu Aldehyd **147** unter SWERN-Bedingungen.

Nun konnte untersucht werden, ob die Nickel-katalysierte Zyklisierung^[108] auch mit diesem Substrat funktioniert. Dabei wurde beobachtet, dass die Umsetzung des Aldehyds **147** zum Dihydrotetracenol **148** geringfügig bessere Ausbeuten lieferte, wenn kein Chinuclidin als Base zugesetzt wurde. Unter diesen Bedingungen konnte **148** nach drei Tagen in 46% Ausbeute sauber isoliert werden (siehe Schema 47). Die geringe Ausbeute kann vor allem darauf zurückgeführt werden, dass die Reaktion auch nach drei Tagen nicht vollständig abgelaufen war.



Schema 47: Nickel-vermittelte Zyklisierung zu Dihydrotetracenol **148**.

Im letzten Schritt der Synthese sollte analog zum F₆PEN **90** eine Eliminierung der Alkohol-Funktion durchgeführt werden. Dazu wurde das Dihydrotetracenol **148** mit Mesylchlorid und DBU in Methylenchlorid umgesetzt. Das F₅TET **91** konnte nach 24 h Reaktionszeit in 65% Ausbeute erhalten werden (siehe Schema 48).



Schema 48: Eliminierung des Alkohols zu F₅TET **91**.

Zur Isolierung wurde auch hier die relativ geringe Löslichkeit von F₅TET **91** in den meisten gängigen Lösungsmitteln genutzt.^[100] Durch sukzessives Waschen mit Wasser und Aceton und

Abtrennen der löslichen Verunreinigungen durch Zentrifugation konnte F₅TET **91** sauber als orange-roter Feststoff erhalten werden (siehe Abbildung 17).



Abbildung 17: F₅TET-Pellet in einem EPPENDORF-Vial.

Während die schlechte Löslichkeit des fluorierten Tetracens für die Isolierung genutzt werden konnte, war sie doch, besonders im Vergleich zum F₆PEN **90**, hoch genug, um problemlos ¹H- und ¹⁹F-Spektren aufnehmen zu können.^[100] In Abbildung 18 ist das ¹H-NMR von F₅TET **91** in deuteriertem Methylenchlorid zu sehen. Dabei konnten bereits bei Raumtemperatur alle erwarteten Signale klar identifiziert werden.

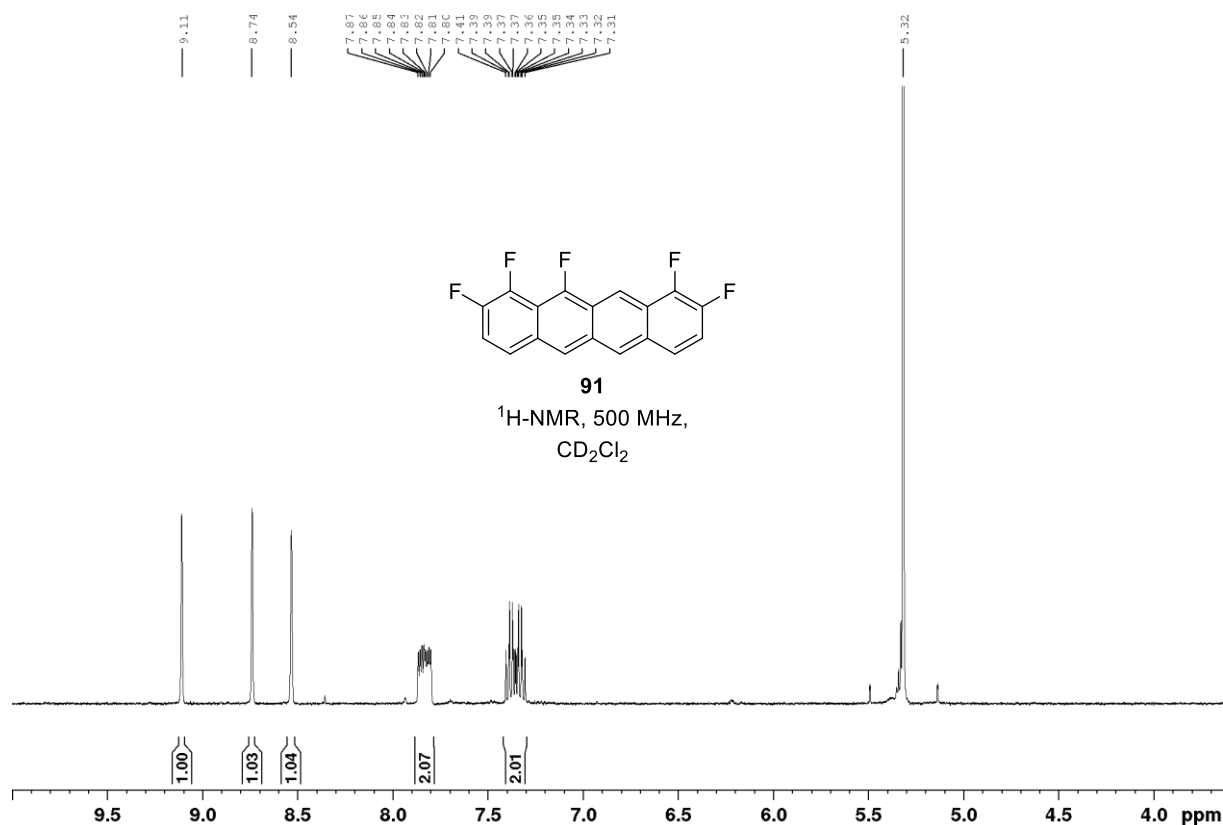


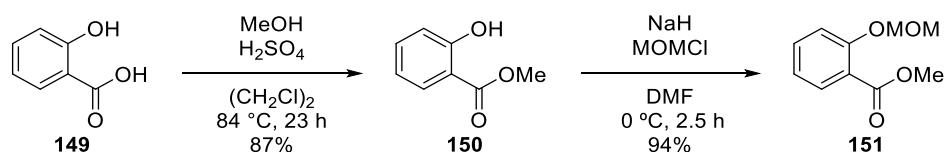
Abbildung 18: ¹H-NMR von F₅TET **91** in CD₂Cl₂.

Zusammenfassend konnte F₅TET **91** in 8.3% Ausbeute über zehn Stufen, ausgehend von der kommerziell erhältlichen Difluorsalicylsäure **138**, erfolgreich dargestellt werden. Dabei konnte

gezeigt werden, dass die in der F₆PEN-Synthese etablierte Methode zum schrittweisen Aufbau des zentralen Ringes auch auf andere Substrate übertragen werden kann.

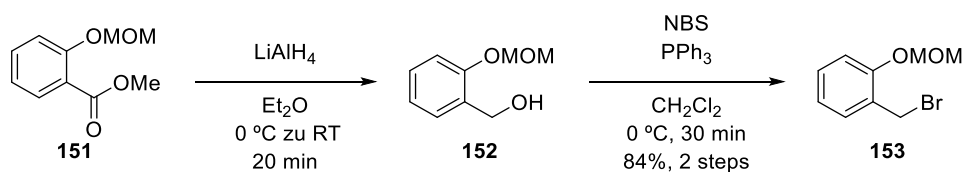
3.1.3 Darstellung von F₃TET

Als weiteres unilateral fluoriertes Tetracen-Derivat sollte F₃TET **92**, in Zusammenarbeit mit CHUN-HO IP im Rahmen seiner Bachelorarbeit,^[110] dargestellt werden. Zur Realisierung des Substitutionsmuster sollte ein unfluoriertes Benzylbromid mit passend geschützter Phenolfunktion synthetisiert werden. Als Startpunkt diente dabei Salicylsäure (**149**), die unter sauren Bedingungen mit Methanol zu Ester **150** umgesetzt wurde.^[111] Anschließend konnte das Phenol in exzellenten Ausbeuten als MOM-Ether **151** geschützt werden (siehe Schema 49).



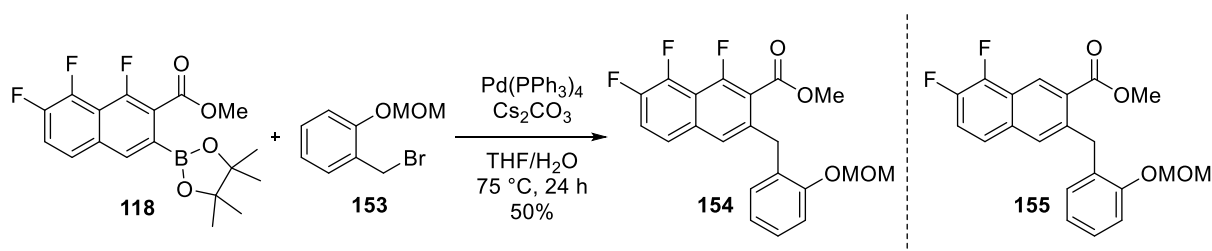
Schema 49: Veresterung und MOM-Schätzung von Salicylsäure (**149**).

Nun wurde der Ester **151** erst mit Lithiumaluminiumhydrid zu Alkohol **152** reduziert und dann in einer APPEL-Reaktion zu Benzylbromid **153** umgesetzt (siehe Schema 50). Da beide Verbindungen sehr flüchtig waren, wurde bei der wässrigen Aufarbeitung mit Diethylether extrahiert bzw. bei der Säulenchromatographie ein *n*-Pentan/Diethylether-Gemisch verwendet, um beim Entfernen des Lösungsmittels möglichst wenig Produkt zu verlieren. Außerdem wurde beobachtet, dass sich das Benzylbromid **153** maximal eine Woche bei –20 °C lagern ließ, da es sonst zur Zersetzung und Polymerisation kam.



Schema 50: Reduktion zum Alkohol **152** und anschließende APPEL-Reaktion.

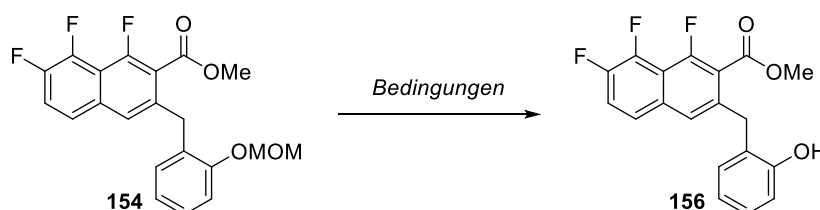
Es folgte die Verknüpfung des Benzylbromids **153** mit dem Boronsäureester **118** in einer SUZUKI-Reaktion. Unter den gleichen Bedingungen, die auch bei F₆PEN **90** und F₅TET **91** verwendet wurden, konnte das verbrückte Benzyl-naphthalin **154** in 50% Ausbeute isoliert werden (siehe Schema 51). Das auf die *ortho*-Borylierung zurückzuführende protodefluorierte Nebenprodukt **155** wurde säulenchromatographisch abgetrennt. Die vergleichsweise geringe Ausbeute kann durch die oben schon erwähnte Instabilität des Benzylbromids **153** erklärt werden, das sich bei der Reaktion vermutlich teilweise zersetzt.



Schema 51: Verknüpfung des Benzylbromids **153** mit Boronsäureester **118** in einer SUZUKI-Reaktion.

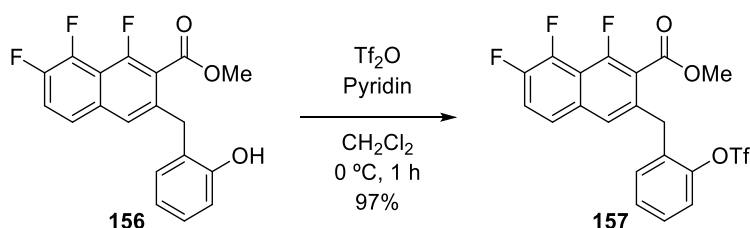
Die anschließende Entschützung des MOM-Ethers **154** erwies sich als nicht trivial (siehe Tabelle 1). Bei der Verwendung von Trifluoressigsäure in Methylenchlorid konnte das Phenol **156** nach 3 h Reaktionszeit in nur 50% Ausbeute isoliert werden, da sich ein Großteil des Startmaterials zersetzte (Eintrag 1). Durch Verwendung von Montmorillonit K10, einem Ionenaustauscher aus der Klasse der Phyllosilikate, konnte das Produkt in 38% Ausbeute erhalten werden, jedoch wurde auch ein Großteil des Startmaterials reisoliert (Eintrag 2). Letztlich konnte der MOM-Ether durch Refluxieren mit Salzsäure in Methanol unter wasserfreien Bedingungen in 94% Ausbeute gespalten werden (Eintrag 3).

Tabelle 1: Optimierung der Entschützung des MOM-Ethers **154**.



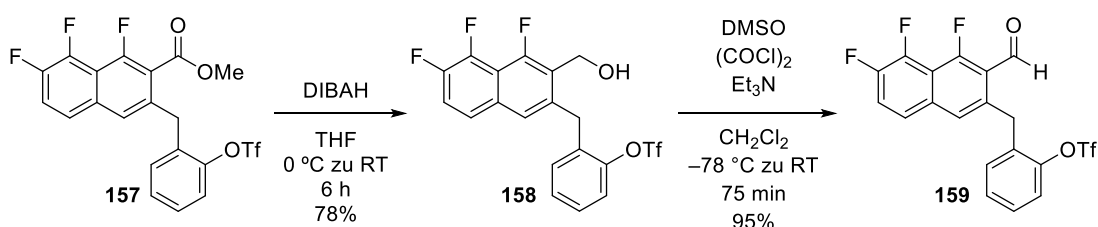
Eintrag	Reagenz	LM	T [°C]	t [h]	Ausbeute
1 ^[100]	TFA	CH ₂ Cl ₂	20	3	50%
2 ^[112]	Montmorillonit K10	Benzol	20	2	38% (91% brsm)
3 ^[113]	HCl	MeOH	65	3	94%

Zur Vorbereitung der Nickel-katalysierten Zyklisierung wurde das freie Phenol **156** nun zunächst mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid in das entsprechende Triflat **157** überführt (siehe Schema 52). Dies gelang in annähernd quantitativer Ausbeute.



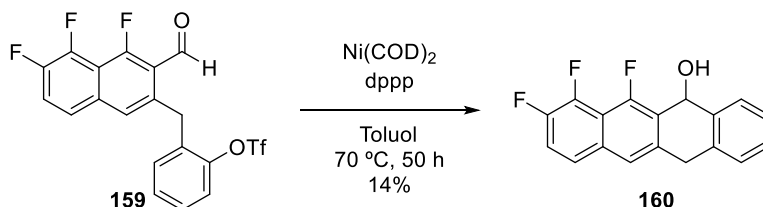
Schema 52: Triflierung des freien Phenols **156**.

Der Ester **157** sollte nun mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid zu Alkohol **158** reduziert werden. Dabei musste bei der Reaktion bis zu drei Mal Reagenz nachgegeben werden, um vollständigen Umsatz zu erreichen. Der Alkohol **158** konnte so in 78% Ausbeute isoliert werden. Die folgende Reoxidation nach SWERN verlief in exzellenten Ausbeuten zu Aldehyd **159** (siehe Schema 53).



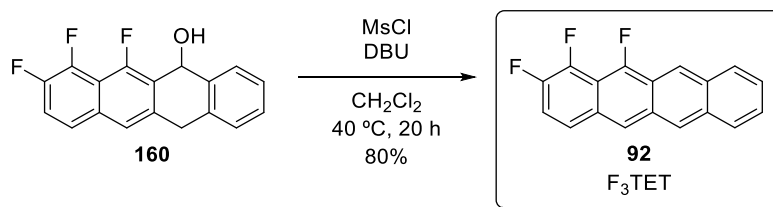
Schema 53: Reduktion der Ester-Funktion und Reoxidation zu Aldehyd **159** unter SWERN-Bedingungen.

Die anschließende Nickel-katalysierte Zyklisierung zum Dihydrotetracenol **160** erwies sich als schwierig. Es wurden verschiedene Temperaturen, Reaktionszeiten, Chargen von Ni(COD)₂ und der Zusatz von Chinuclidin als Base getestet, jedoch erwiesen sich die gleichen Bedingungen wie bei der F₅TET-Synthese als die besten, wobei lediglich 14% Ausbeute an Tetrazyklus **160** isoliert werden konnten (siehe Schema 54). Eine mögliche Erklärung dafür könnte das vergleichsweise elektronenreiche Triflat der Verbindung **159** sein, welches die oxidative Addition der Nickel(0)-Spezies in die Kohlenstoff-Triflat-Bindung hemmt. Weiterhin konnten bei der Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie mehrere Nebenprodukte beobachtet werden, die bei den elektronenärmeren Substraten in der F₆PEN- und F₅TET-Synthese nicht auftraten.



Schema 54: Nickel-vermittelte Zyklisierung zum Dihydrotetracenol **160**.

Erfreulicherweise konnten die geringen Mengen des Dihydrotetracenols **160** die zur Verfügung standen, unter den Standardbedingungen in guter Ausbeute zum angestrebten F₃TET **92** eliminiert werden (siehe Schema 55).



Schema 55: Eliminierung des Alkohols zu F₃TET **92**.

Bei der Isolierung des F₃TETs **92** wurde eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln beobachtet, die auf den geringeren Fluorierungsgrad der Verbindung zurückzuführen ist. Daher wurde auf die Waschen/Zentrifugation-Methode verzichtet und eine Säulenchromatographie mit einem *n*-Pentan/Ethylacetat-Gemisch durchgeführt. Auf diese Weise konnte F₃TET **92** sauber isoliert werden (siehe Abbildung 19).

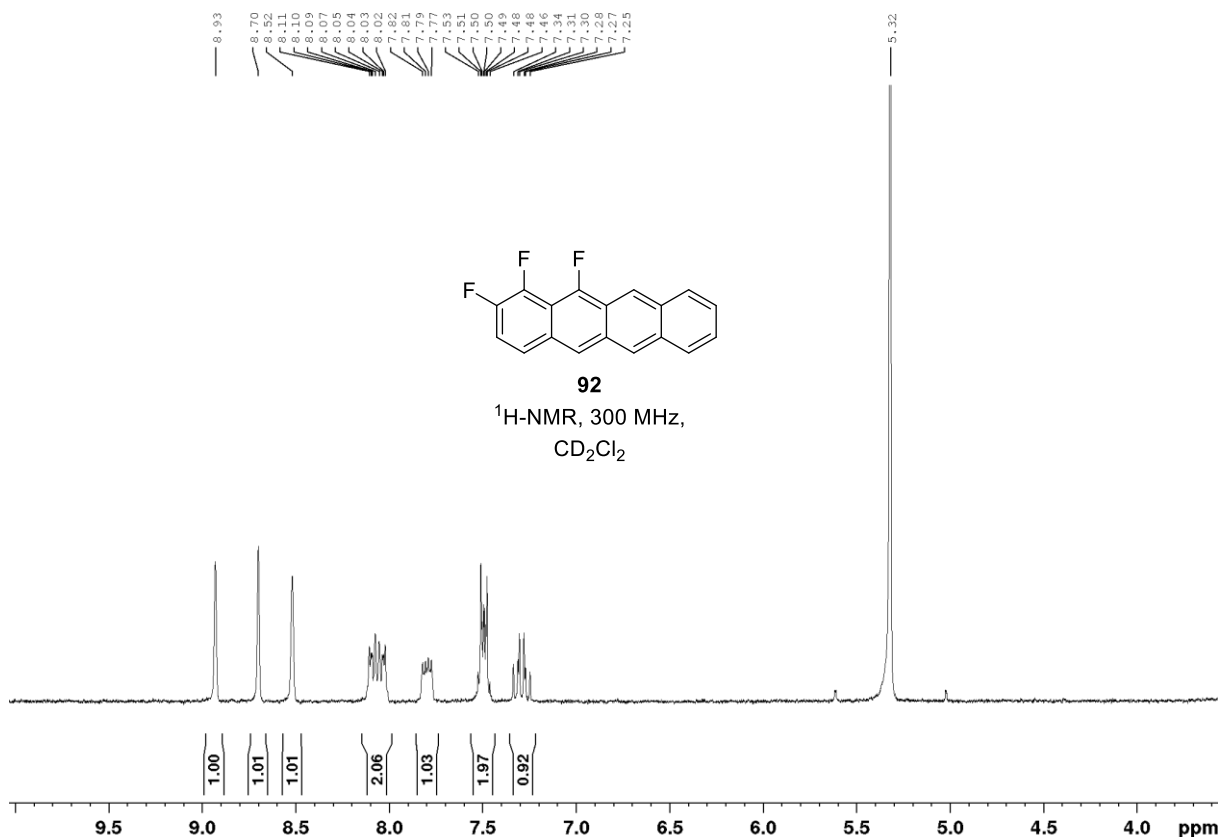
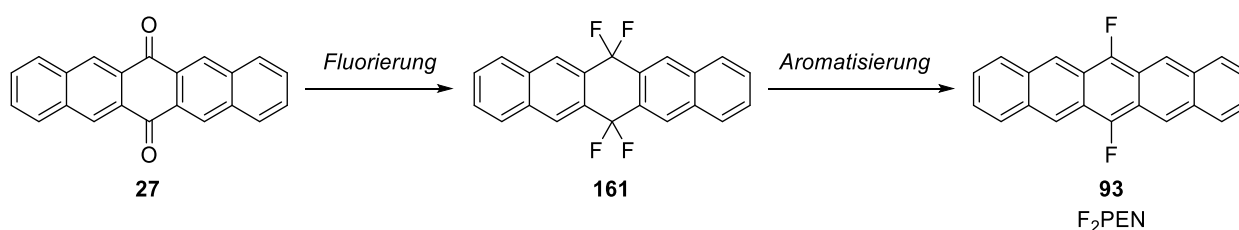


Abbildung 19: ¹H-NMR von F₃TET **92** in CD₂Cl₂.

Zusammenfassend konnte F₃TET **92** in 2.6% Ausbeute über elf Stufen ausgehend von Salicylsäure (**149**) erfolgreich dargestellt werden.

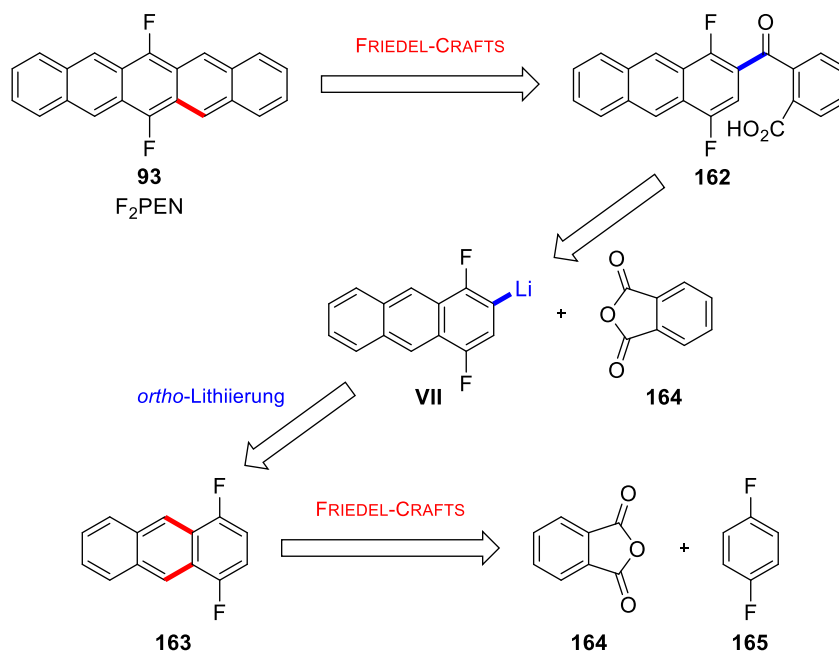
3.1.4 Darstellung von F₂PEN

Neben den unilateral fluorierten Acenen sollte im Rahmen dieser Arbeit auch das 6,13-Difluor-pentacen (F₂PEN, **93**) dargestellt werden, bei dem nur der zentrale Ring Fluorsubstituenten aufweist.^[114] Obwohl schon eine patentierte Synthese^[115] existiert, gibt es noch keine Untersuchungen zur Festkörperstruktur und optoelektronischen Eigenschaften dieser Verbindung. In der Patentvorschrift von KOBAYASHI *et al.* wird zunächst eine Deoxofluorierung von 6,13-Pentacenchinon (**27**) zum Tetrafluorid **161** durchgeführt, welches anschließend zu F₂PEN **93** reduziert wird (siehe Schema 56).



Schema 56: Patentierte Syntheseroute zu F₂PEN **93**.

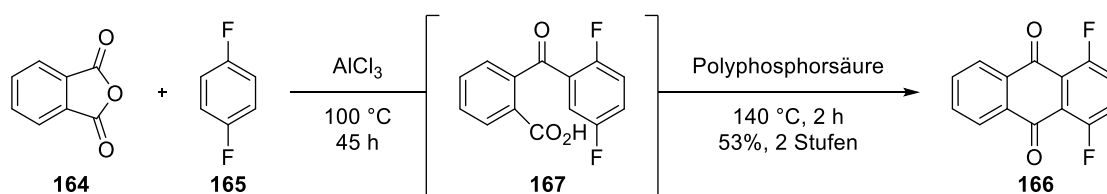
Da die Deoxofluorierung mit üblichen nukleophilen Fluorierungsmitteln wie Diethylaminoschwefeltrifluorid oder Deoxo-Fluor[®] keinerlei Umsatz zeigte und auf toxische und schwer handhabbare Reagenzien wie Schwefeltetrafluorid verzichtet wurde, sollte eine alternative Syntheseroute zu F₂PEN **93** entwickelt werden (siehe Schema 57).



Schema 57: Neue Retrosynthese zum schrittweisen Aufbau von F₂PEN **93**.

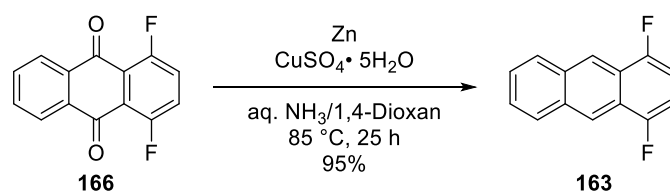
Im letzten Schritt sollte das pentazyklische Grundgerüst in einer intramolekularen FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung der Carbonsäure **162** aufgebaut werden. Diese wiederum kann durch eine selektive *ortho*-Lithiierung des Difluoranthracens **163** und Abfangen der lithiierten Spezies **VII** mit Phthalanhydrid (**164**) dargestellt werden. Das Anthracen **163** sollte durch sukzessive FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungen des Difluorbenzols **165** mit Phthalanhydrid (**164**) und anschließender Reduktion zugänglich sein.

Die Synthese beginnt mit der Darstellung von Difluoranthrachinon **166** nach einer modifizierten Vorschrift^[116] von KRAPCHO *et al.* In einer zweistufigen FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung wird zunächst Phthalanhydrid (**164**) in Anwesenheit von Aluminiumtrichlorid in einem Überschuss 1,4-Difluorbenzol (**165**) zur Carbonsäure **167** umgesetzt. Dabei konnte bei der Aufarbeitung ein Großteil (8.7 von 10 Äquivalenten) des nicht reagierten Difluorbenzols **165** destillativ reisoliert werden. Anschließend wurde die Carbonsäure **167** mit Polyphosphorsäure versetzt und für 2 h auf 140 °C erhitzt. Zur Isolierung wurde das Gemisch zunächst extrahiert, dann über basisches Aluminiumoxid filtriert und schließlich eine Säulenchromatographie an Kieselgel durchgeführt. Auf diese Weise konnte das Difluoranthrachinon **166** in 53% Ausbeute über zwei Stufen erhalten werden (siehe Schema 58).



Schema 58: Aufbau des Anthrachinons **166** in zwei sukzessiven FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungen.

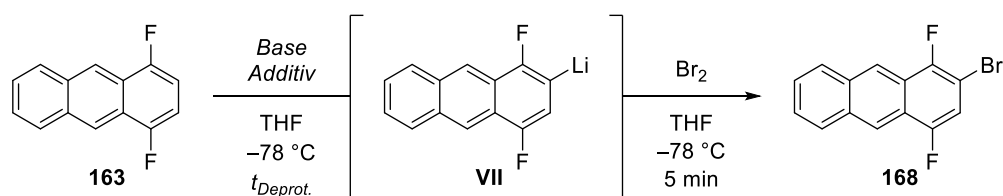
Als nächstes sollte eine Reduktion des Chinons nach modifizierten Bedingungen^[117] von LEUNG *et al.* durchgeführt werden. Dazu wurde das Anthrachinon **166** mit Zink als Reduktionsmittel und Kupfersulfat als Katalysator in einem Lösungsmittelgemisch aus konzentriertem, wässrigem Ammoniak und 1,4-Dioxan erhitzt (siehe Schema 59). Die Reaktion wurde in Druckröhrchen durchgeführt, da der Ammoniak bei Verwendung eines Rückflusskühlers ausgaste und kein vollständiger Umsatz erreicht wurde. Dies limitierte jedoch die Ansatzgröße auf einen 200 mg-Maßstab, sodass mehrere Ansätze parallel durchgeführt und gemeinsam aufgearbeitet wurden. Außerdem musste bei der Reaktion auf kräftiges Rühren der Suspension geachtet werden, da sonst ebenfalls geringer Umsatz beobachtet wurde. Auf diese Weise konnte das Difluoranthracen **163** reproduzierbar in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.



Schema 59: Reduktion des Anthrachinons **166** zum Difluoranthracen **163**.

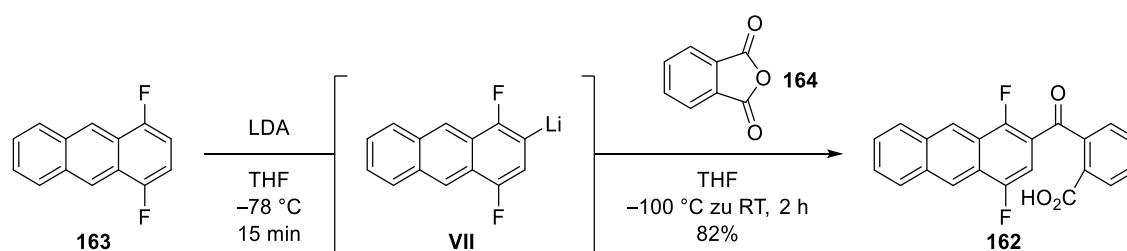
Zum weiteren Aufbau des Pentacen-Gerüsts war es aufgrund von offensichtlichen Selektivitätsproblemen nicht möglich eine weitere FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mit Phthalanhydrid (**164**) durchzuführen. Daher sollte die dirigierende Wirkung der Fluorsubstituenten in einer *ortho*-Lithiierung genutzt werden, um eine selektive Funktionalisierung dieser Position zu erreichen. Für die Lithiierung wurden verschiedene Basen, Additive und Deprotonierungszeiten getestet (siehe Tabelle 2). Als Elektrophil wurde dabei nicht Phthalanhydrid verwendet, sondern elementares Brom, da die wässrige Aufarbeitung viel einfacher und schneller durchzuführen war und die Roh-NMR-Spektren sauber genug waren, um das Verhältnis von Edukt zu Produkt genau bestimmen zu können. In einem ersten Ansatz wurde das Difluoranthracen **163** mit *n*-Butyllithium als Base versetzt. Dabei färbte sich die Reaktionslösung intensiv orange-rot, was auf die Bildung des Carbanions **VII** hinweist. Nach 1 h wurde dann eine Lösung aus elementarem Brom in THF hinzugegeben, wobei sich die Reaktionslösung schlagartig entfärbte. Nach wässriger Aufarbeitung und Extraktion konnte im ^1H -NMR ein Edukt/Produkt-Verhältnis von 1 : 0.7 beobachtet werden, das auf eine unvollständige Lithiierung durch *n*-Butyllithium hinweist (Eintrag 1). Bei Verwendung der basischeren Varianten *s*-Butyllithium und *t*-Butyllithium kam es zur Zersetzung des Startmaterials (Eintrag 2+3). Mit *in situ* generiertem Lithiumdi-*iso*-propylamid konnte nach eine Verbesserung des Verhältnisses auf 1 : 0.8 beobachtet werden. Bei einer längeren Deprotonierungszeit von 2 h konnte keine Veränderung detektiert werden. Wurde die Lithiierung jedoch bereits nach 15 min durch Zugabe der Brom-Lösung gestoppt, so konnte ein Edukt/Produkt-Verhältnis von 1 : 2 erhalten werden (Eintrag 4-6). Die Verwendung von Lithiumhexamethyldisilazid zeigte keinen Umsatz des Startmaterials und auch Lithiumtetramethylpiperidid führte zu schlechteren Ergebnissen (Eintrag 7+8). Abschließend wurde eine Transmetallierung der lithiierten Spezies **VII** auf Zink durch den Zusatz von Zink(II)chlorid^[118] nach KRESS *et al.* untersucht, jedoch konnte auch hier keine Verschiebung zu Gunsten des Produktes **168** beobachtet werden (Eintrag 9+10).

Tabelle 2: Optimierung der *ortho*-Lithiierung des Difluoranthracens **163**.



Eintrag	Base	Additiv	$t_{Deprot.}$	163 / 168
1	<i>n</i> -BuLi	-	1 h	1 : 0.7
2	<i>s</i> -BuLi	-	1 h	Zersetzung
3	<i>t</i> -BuLi	-	1 h	Zersetzung
4	LDA	-	1 h	1 : 0.8
5	LDA	-	2 h	1 : 0.8
6	LDA	-	15 min	1 : 2.0
7	LiHMDS	-	15 min	kein Umsatz
8	LiTMP	-	15 min	1 : 0.9
9	LiTMP	$ZnCl_2^{[118]}$	2 h	1 : 1.2
10	LDA	$ZnCl_2^{[118]}$	15 min	1 : 1.3

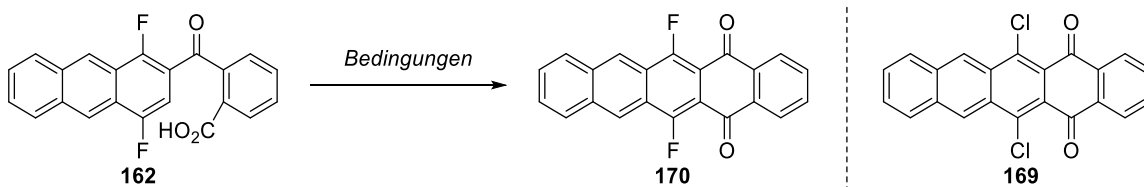
Nun sollten die in Eintrag 6 verwendeten Bedingungen zur *ortho*-Lithiierung auf die Umsetzung mit Phthalanhydrid (**164**) als Elektrophil übertragen werden. Vor der Verwendung wurde das Phthalanhydrid zunächst von Verunreinigungen durch Phthalsäure befreit, da diese die lithiierte Spezies **VII** bei der Umsetzung protonieren würde. Dazu wurde das Phthalanhydrid in Chloroform erhitzt, heiß filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats entfernt.^[119] Nun wurde das Difluoranthracen **163** bei -78 °C für 15 min mit Lithiumdi-*iso*-propylamid deprotoniert. In Anlehnung an Bedingungen von PICCIRILLI *et al.*, die die Addition von Aryllithium-Verbindungen an Phthalanhydrid beschreiben,^[120] wurde die lithiierte Spezies **VII** bei -100 °C zu einer Suspension aus Phthalanhydrid (**164**) in THF gegeben. Erfreulicherweise konnte die Carbonsäure **162** nach 2 h Reaktionszeit in bis zu 82% Ausbeute isoliert werden (siehe Schema 60). Damit konnten bei der Verwendung von Phthalanhydrid als Elektrophil noch viel bessere Ergebnisse in der *ortho*-Funktionalisierung erzielt werden, als bei dem Screening mit elementarem Brom.



Schema 60: Lithiierung und Acylierung von Difluoranthracen **163**.

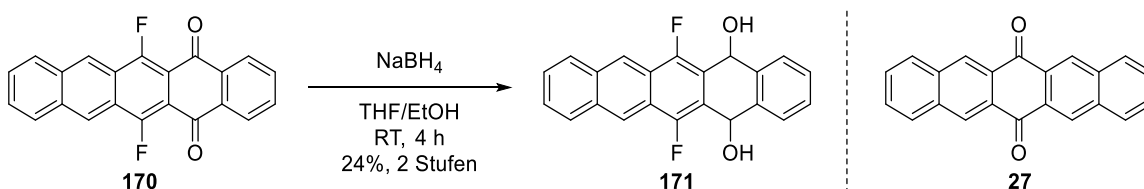
Mit der Carbonsäure **162** in der Hand wurden nun verschiedene Bedingungen für die finale FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung untersucht (siehe Tabelle 3). Aufgrund der Analogie zur Carbonsäure **167** (siehe Schema 58) wurde zunächst Polyphosphorsäure als Reagenz verwendet (Eintrag 1). Das Reaktionsgemisch wurde extrahiert und über basisches Aluminiumoxid filtriert, wobei im Roh-NMR lediglich Zersetzung beobachtet werden konnte. Als gängige Alternative zu Polyphosphorsäure sollte die Umsetzung mit EATON's Reagenz, einem Gemisch aus Phosphorpentoxid und Methansulfonsäure, durchgeführt werden. Auch hier konnte nach Extraktion nur Zersetzung des Startmaterials beobachtet werden (Eintrag 2). Bei der Verwendung eines Gemisches von Phosphorpentachlorid und Aluminiumtrichlorid als Acylierungsreagenz konnte ein neuer Spot bei der Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie detektiert werden. Die NMR-Analyse nach der Säulenchromatographie zeigte, dass die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung zwar stattgefunden hatte, danach jedoch beide Fluorsubstituenten in einer nukleophilen aromatischen Substitution durch Chlorid substituiert wurden. Das Dichlorpentacenchinon **169** konnte in 31% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 3). Zuletzt wurde ein Ansatz untersucht, bei dem bei der Aufarbeitung der Acylierung mit Polyphosphorsäure keine Filtration über Aluminiumoxid durchgeführt wurde, da der Verdacht bestand, dass sich das gewünschte Produkt **170** auf Aluminiumoxid zersetzt. Dieser Verdacht konnte bestätigt werden, da das Roh-NMR nach der Extraktion des Reaktionsgemisches sauberen Umsatz zum Difluorpentacenchinon **170** zeigte (Eintrag 4). Da es auch auf Kieselgel zur Zersetzung kam, wurde die Verbindung ohne weitere Reinigung im nächsten Schritt eingesetzt.

Tabelle 3: Optimierung der finalen FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung.



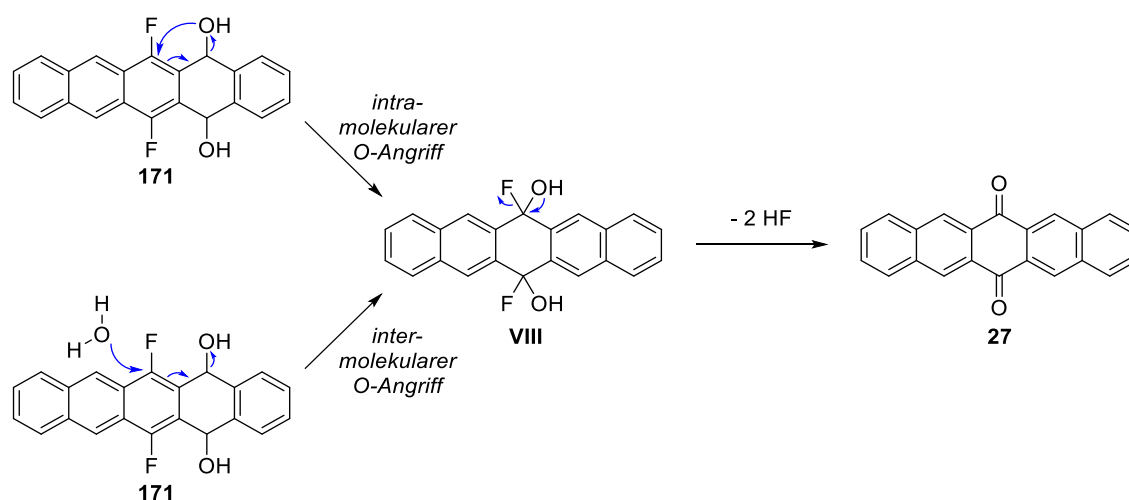
Eintrag	Reagenz	LM	Aufarbeitung	Beobachtung
1 ^[116]	PPS	-	Extraktion + Filtration (Alox)	Zersetzung
2 ^[121]	P ₂ O ₅	MsOH	Extraktion	Zersetzung
3 ^[122]	PCl ₅ /AlCl ₃	PhCl	Extraktion + Säule	31% von 169
4 ^[116]	PPS	-	Extraktion	sauberer Umsatz zu 170

Nun sollte das Difluorpentacenchinon **170** zunächst zum entsprechenden Diol **171** reduziert werden. Die Umsetzung mit Natriumborhydrid^[123,124] in einem THF/Ethanol-Gemisch ergab nach 4 h Reaktionszeit eine Ausbeute von nur 24% über zwei Stufen (siehe Schema 61). Auch durch Variation des Lösungsmittels, der Temperatur, der Reaktionszeit und Aufarbeitungsmethoden konnte keine Verbesserung erzielt werden. Weiterhin wurde beobachtet, dass sich das Diol **171** in einer CD₂Cl₂-Lösung innerhalb von nur 2 h quantitativ zum Pentacenchinon **27** zersetzt.



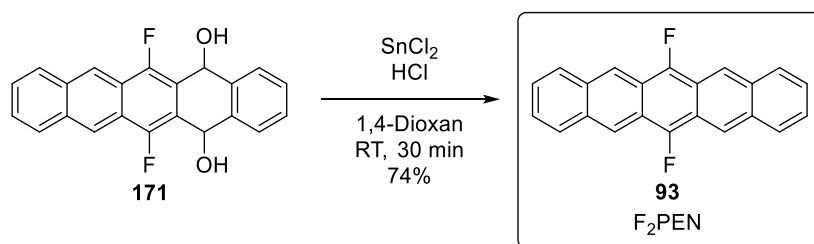
Schema 61: Reduktion des Pentacenchinons **170** zum Diol **171**.

Die Zersetzung des Diols **171** könnte durch die Instabilität des 3-Fluorallylalkohol-Motivs begründet sein (siehe Schema 62).^[114] Durch einen intramolekularen S_N2'-Angriff der Hydroxyfunktion an dem Kohlenstoff, der den Fluorsubstituenten trägt, könnte das Fluorohydrin **VIII** gebildet werden, das sich schnell unter Abspaltung von Fluorwasserstoff in das Pentacenchinon **27** zersetzt. Alternativ könnte die Zersetzung auch durch Feuchtigkeit initiiert werden, indem ein Wassermolekül einen intermolekularen S_N2'-Angriff durchführt. Auch so entstünde das Fluorohydrin **VIII**, das danach zu Pentacenchinon **27** zerfällt. Diese Instabilität erklärt auch die geringe Ausbeute an Diol **171** bei der Reduktion, da die Zersetzung vermutlich schon während der Reaktion eintritt.



Schema 62: Mögliche Mechanismen der Zersetzung des Diols **171** zu Pentacenchinon **27**.

Im letzten Schritt sollte das Diol **171** mit Zinn(II)chlorid^[123,124] zum angestrebten F₂PEN **93** aromatisiert werden. Die Reaktion wurde in 1,4-Dioxan mit wässriger Salzsäure als Additiv durchgeführt. Nach nur 30 min konnte F₂PEN **93** in 74% Ausbeute erhalten werden (siehe Schema 63).



Schema 63: Aromatisierung zu F₂PEN **93** mit Zinndichlorid.

Zur sauberen Isolierung wurde auch hier die geringe Löslichkeit des Pentacens in den meisten Lösungsmitteln genutzt. So wurde die Reaktionslösung in ein Eppendorf-Vial überführt und zentrifugiert. Das Zentrifugat wurde entfernt und das Pellet mit Wasser und Aceton gewaschen, um reines F₂PEN **93** zu erhalten.^[114] Zur Aufnahme von NMR-Spektren wurde zunächst deuteriertes Methylenchlorid als Lösungsmittel getestet. Dabei konnte zwar ein zum F₂PEN **93** passender Signalsatz identifiziert werden, jedoch wurde auch Zersetzung zu 6,13-Pentacenchinon (**27**) beobachtet. Dieser Abbau kann auf die Oxidation durch Luftsauerstoff zurückgeführt werden, das durch das Entfärben einer violetten Lösung von F₂PEN **93** in Methylenchlorid an Luft innerhalb von 3 min verdeutlicht wird (siehe Abbildung 20).

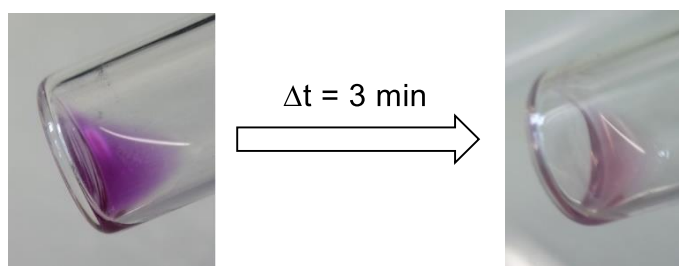


Abbildung 20: Entfärbung einer F_2PEN -Lösung in CH_2Cl_2 innerhalb weniger Minuten.

Zur Vermeidung der Oxidation wurde deuteriertes Benzol entgast und als NMR-Lösungsmittel verwendet. Unter diesen Bedingungen war die Zersetzung langsam genug, um saubere NMR-Spektren zu erhalten.^[114] Das 1H -NMR-Spektrum von F_2PEN **93** ist in Abbildung 21 dargestellt.

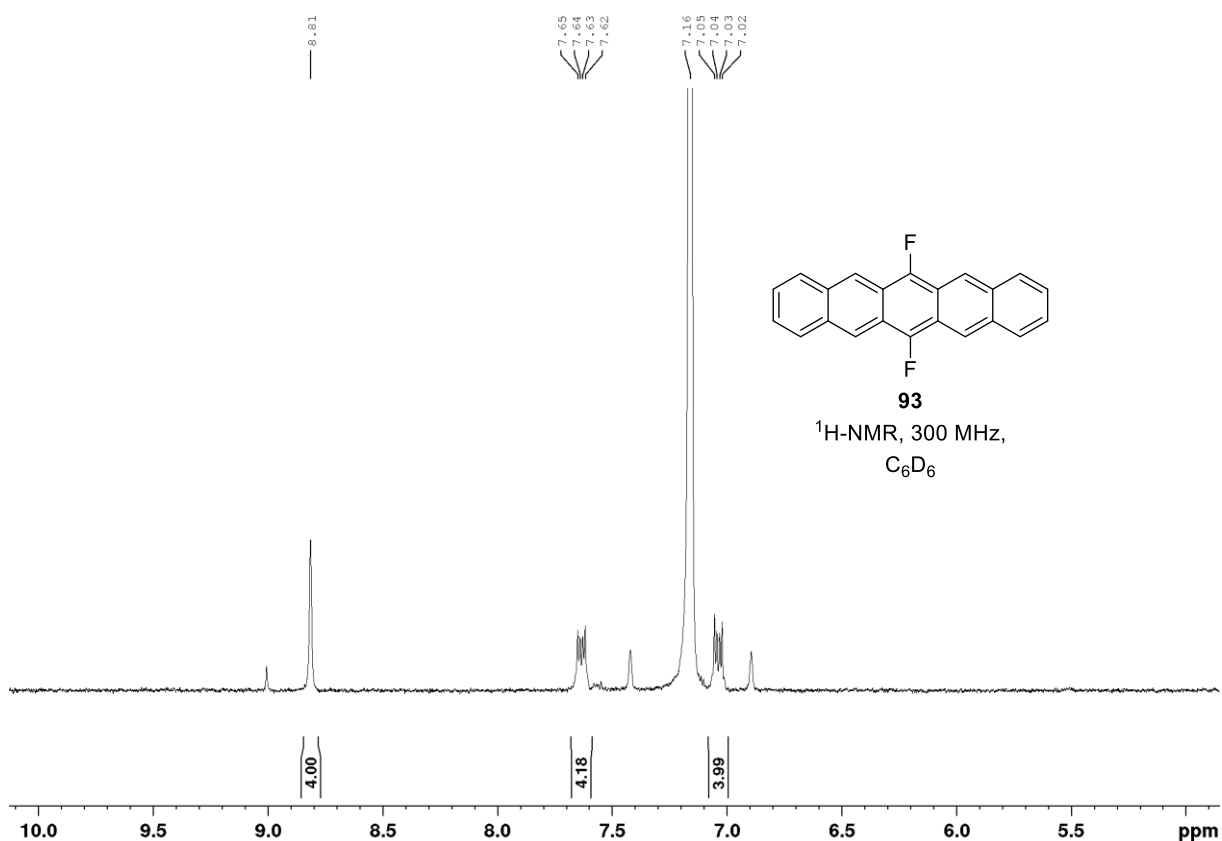


Abbildung 21: 1H -NMR von F_2PEN **93** in entgastem C_6D_6 .

Zusammenfassend konnte F_2PEN **93** in einer neuartigen Synthese in 7.3% Ausbeute über sieben Stufen, ausgehend von 1,4-Difluorbenzol **165**, dargestellt werden. Schlüsselschritte waren dabei sukzessive FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungen und die *ortho*-Lithiierung des 1,4-Difluoranthracens **163**.

3.1.5 Festkörperstruktur und optoelektronische Eigenschaften der partiell fluorierten Acene

Im Folgenden wurden die optoelektronischen Eigenschaften der neu synthetisierten partiell fluorierten Acene untersucht und mit literaturbekannten Verbindungen verglichen. Zur experimentellen Bestimmung der HOMO-LUMO-Anregungsenergien wurden UV/Vis-Spektren in Lösung (Methylenchlorid) aufgenommen und die Absorptionsmaxima mit der längsten Wellenlänge (λ_{\max}) ermittelt. Aufgrund der geringen Löslichkeit von F₆PEN **90** in Methylenchlorid wurde die Absorbanz für diese Verbindung mit einem Faktor 10 multipliziert (siehe Abbildung 22).

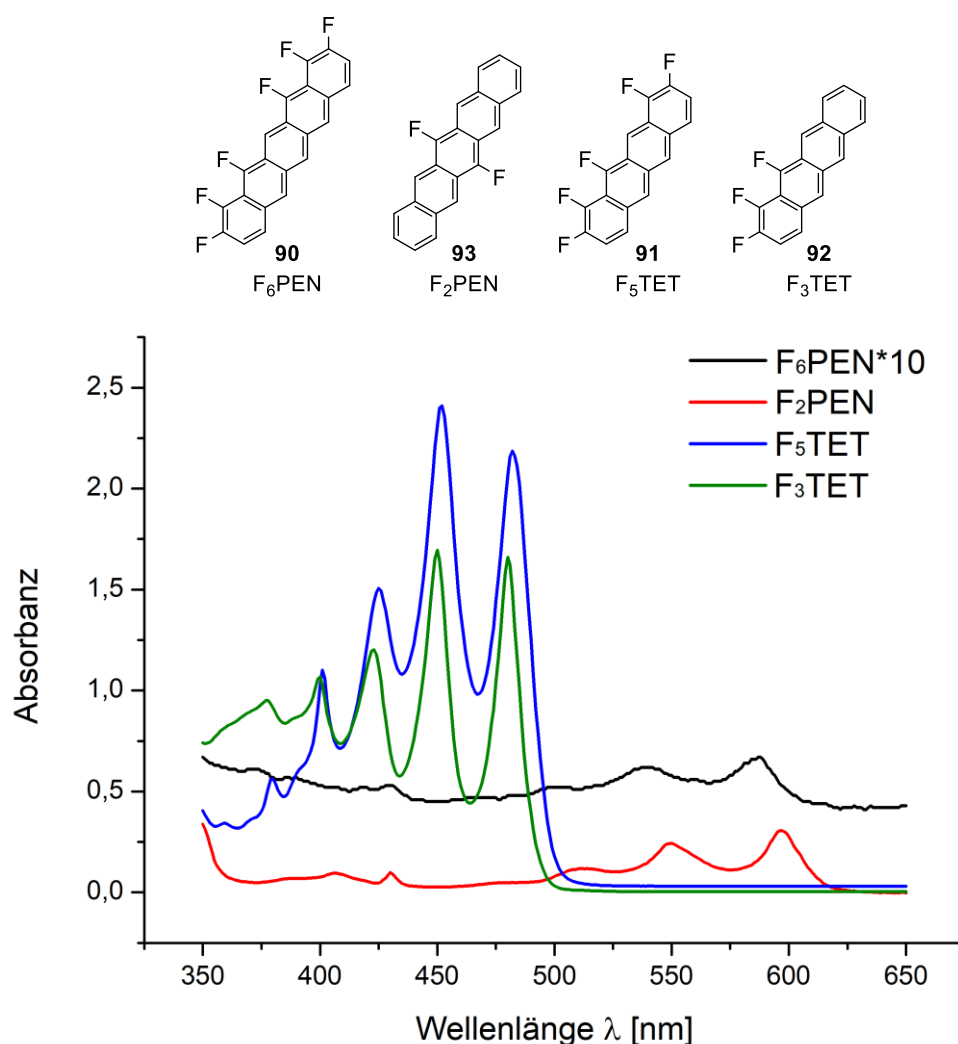


Abbildung 22: UV/Vis-Spektren der neu synthetisierten partiell fluorierten Acene in Methylenchlorid.

Die λ_{\max} -Werte und die daraus berechneten HOMO-LUMO-Anregungsenergien, sowie Werte aus Literaturbeispielen sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Während eine Fluorsubstitution in 2,3,9,10-Position, wie beim F₄PEN **40** von BETTINGER *et al.*, zu einer Vergrößerung der HOMO-LUMO-Lücke im Vergleich zu unsubstituiertem PEN **24** führt, wird bei einer unilateralen Fluorierung (F₆PEN **90**) und bei Fluorsubstituenten in 6,13-Position (F₂PEN **93**) der gegenläufige Trend

beobachtet. Bei diesen Verbindungen ist die Anregungsenergie kleiner als bei PEN **24**, auch wenn der Effekt nicht so stark ist wie bei PFP **33**. Dementsprechend sind die optoelektronischen Effekte einer Fluorsubstitution bei Pentacenen keine einfache lineare Funktion des Fluorierungsgrades. Erwartungsgemäß wurden bei den Tetracen-Derivaten größere HOMO-LUMO-Lücken beobachtet als bei den Pentacenen. Der Vergleich mit unsubstituiertem TET **14** zeigt, dass eine unilaterale Fluorierung, wie in F₅TET **91** und F₃TET **92**, zu geringfügig kleineren Anregungsenergien führt.

Tabelle 4: λ_{\max} -Werte verschiedener Acene und daraus berechnete HOMO-LUMO-Anregungsenergien.

Eintrag	Verbindung	λ_{\max} [nm]	$\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}}$ [eV]
1	F ₆ PEN 90	587	2.11
2	F ₂ PEN 93	597	2.08
3	F ₄ PEN 40	561 ^[61,62]	2.21
4	PEN 24	-	2.13 ^[69]
5	PFP 33	-	1.99 ^[69]
6	F ₅ TET 91	482	2.57
7	F ₃ TET 92	480	2.58
8	TET 14	475 ^[34]	2.61

Nun sollte die Festkörperstruktur von F₆PEN **90** in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe WITTE (Molekulare Festkörperphysik, Philipps-Universität Marburg) untersucht werden. Die Arbeiten dazu wurden maßgeblich von DANIEL BISCHOF im Rahmen seiner Masterarbeit^[125] durchgeführt. Aufgrund der extrem geringen Löslichkeit von F₆PEN **90** in den meisten Lösungsmitteln stellte die Züchtung von Kristallen zum Erhalt einer Röntgenstruktur eine große Herausforderung dar. Letztendlich konnten durch „*ionic-liquid-assisted molecular beam deposition*“ Kristalle von einer Länge von ca. 100 μm erhalten werden (siehe Abbildung 23). Bei dieser Methode wurden die Pentacen-Moleküle bei erhöhten Temperaturen verdampft und in eine ionische Flüssigkeit eingeleitet.^[126,127] Aus der übersättigten Pentacen-Lösung kristallisierten so langsam Einkristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse verwendet werden konnten.



Abbildung 23: Über „ionic-liquid-assisted molecular beam deposition“ erhaltene F_6PEN -Kristalle.^[100]

Bei der Vermessung der Kristalle konnten nur schwache Reflexe beobachtet werden, was eine Lösung der Kristallstruktur erschwerte. Die erhaltenen Daten wiesen jedoch auf eine monoklin primitive Einheitszelle mit einem *criss-cross*-Packungsmotiv hin, was auch durch ein Röntgenpulverdiffraktogramm untermauert werden konnte.^[100] Zum Überprüfen dieser Hypothese wurden Kristalle von F_5TET **91** gezüchtet, die eine weitaus bessere Qualität aufwiesen. Die Röntgenstrukturanalyse ergab, dass F_5TET **91** ebenfalls in einem *criss-cross*-Packungsmotiv kristallisiert, sodass die Vermutung über die Struktur von F_6PEN **90** mit hoher Sicherheit bestätigt werden konnte. Die Kristallstrukturen von F_6PEN **90** und F_5TET **91** sind in Abbildung 24 gezeigt. Die unilateral fluorierten Acene bilden entlang der kristallographischen *b*-Achse leicht versetzte Stapel. Dabei wird keine alternierende Ausrichtung der Einzelmoleküle beobachtet, die aufgrund des induzierten Dipolmoments erwartet wurde. Jedoch sind die benachbarten Stapel in Richtung der *a*-Achse so ausgerichtet, dass die fluorierten Kanten zu den nicht-fluorierten Kanten zeigen, was auf Wasserstoff-Fluor-Wechselwirkungen zurückzuführen ist (siehe Abbildung 24, rechte Seite). Entlang der *c*-Achse bilden zwei benachbarte Acen-Stapel einen breiten Winkel und sind darüber hinaus zueinander leicht verkippt (siehe Abbildung 24, linke Seite).

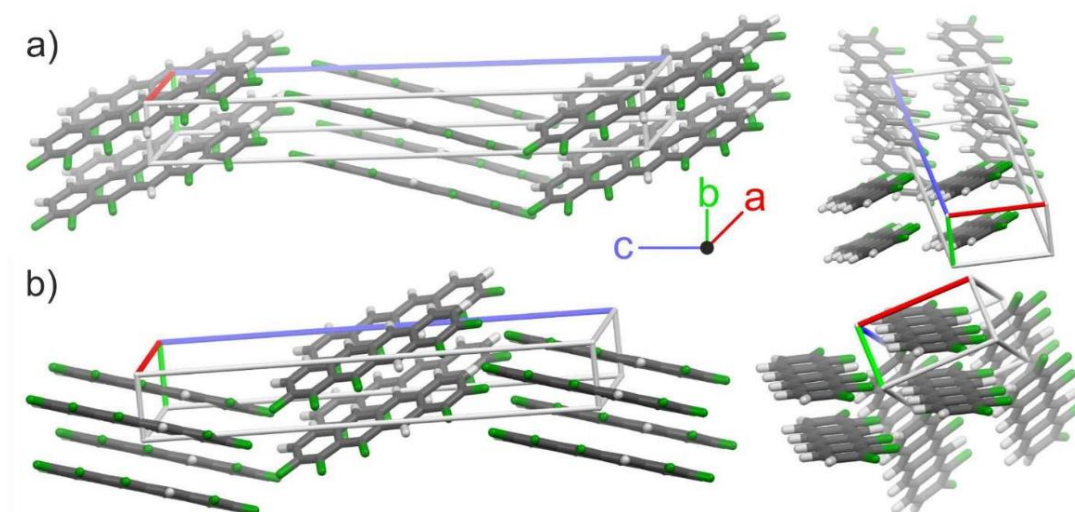


Abbildung 24: Kristallstrukturen von a) F_6PEN **90** und b) F_5TET **91**.^[100]

Die Ergebnisse zeigen, dass ein unilaterales Substitutionsmuster einen starken Einfluss auf die Kristallstruktur von Acenen hat. Im Vergleich zu PEN **24** und PFP **33** wird keine Fischgrätenstruktur ausgebildet, sondern ein *criss-cross*-Packungsmotiv mit Dipol-kontrollierter Ausrichtung der Stapel in Richtung der *a*-Achse.

Als nächstes wurden in der Arbeitsgruppe WITTE Dünnschichten von F₆PEN **90** auf verschiedenen Substraten angefertigt und untersucht. Dabei wurde die „*molecular beam deposition*“-Methode verwendet, bei der die F₆PEN-Moleküle im Vakuum bei erhöhten Temperaturen verdampft und auf das entsprechende Substrat abgeschieden werden. Zur Untersuchung der Dünnschichten wurden Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektren („*near-edge x-ray absorption fine structure*“, NEXAFS) aufgenommen. Dabei werden die Proben mit Röntgenstrahlung unterschiedlicher Energie bestrahlt, wobei kernnahe Elektronen der Kohlenstoffatome angeregt werden (z.B. C 1s → π^*). Dabei kann die Absorption der Probe in Abhängigkeit des Einstrahlwinkels gemessen werden. Da die Polarisation der Strahlung für eine C 1s → π^* Anregung senkrecht zur Molekülebene ausgerichtet sein muss, kann über NEXAFS-Messungen die Orientierung der Moleküle auf dem Substrat bestimmt werden.^[128,129]

Als Substrate für die Dünnschichten wurden Graphen, KCl(100), CaF₂(111), sowie NaCl(100) gewählt. Interessanter Weise konnten dabei substratabhängig unterschiedliche Ausrichtungen der F₆PEN-Moleküle über NEXAFS beobachtet werden (siehe Abbildung 25). Auf Graphen und KCl(100) liegen die Moleküle flach auf der Oberfläche, während sie auf CaF₂(111) aufrecht stehen. Bei Dünnschichten auf NaCl(100) wurde beobachtet werden, dass die F₆PEN-Moleküle mit ihrer fluorierten Kante auf dem Substrat aufliegen.

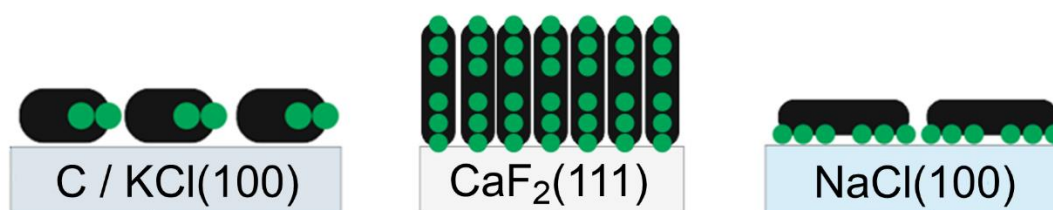


Abbildung 25: Ausrichtung von F₆PEN-Molekülen in Dünnschichten auf verschiedenen Substraten.

Als letzte optoelektronische Größe sollte die Exzitonenbindungsenergie (Ausbildung eines Elektronen-Loch-Paares) von F₆PEN-Dünnschichten ermittelt werden. Dazu wurde ein Festkörper-UV/Vis-Spektrum eines Dünnschichtfilms auf Quarz-Glas aufgenommen und mit dem Spektrum in Lösung verglichen (siehe Abbildung 26). Dabei fällt auf, dass im Festkörperspektrum eine weitere Absorptionsbande auftaucht, die auf die exzitronische Anregung zurückzuführen ist. Die Exzitonenbindungsenergie (E_{exzi}) ergibt sich dann aus der Differenz von $\lambda_{\text{max}}(\text{Festkörper})$ und

λ_{max} (Lösung). Für das unilateral fluorierte F₆PEN **90** konnte eine Anregungsenergie von $E_{\text{exzi}} = 150$ meV berechnet werden, die deutlich unter den Werten von PEN **24** ($E_{\text{exzi}} = 320$ meV) und PFP **33** ($E_{\text{exzi}} = 210$ meV) liegt, was durch die abweichende *criss-cross*-Festkörperstruktur erklärt werden kann.^[100]

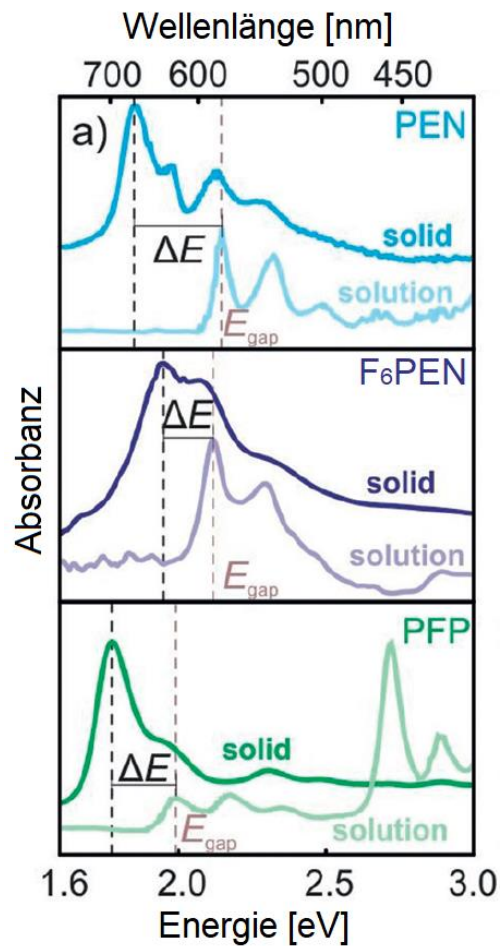
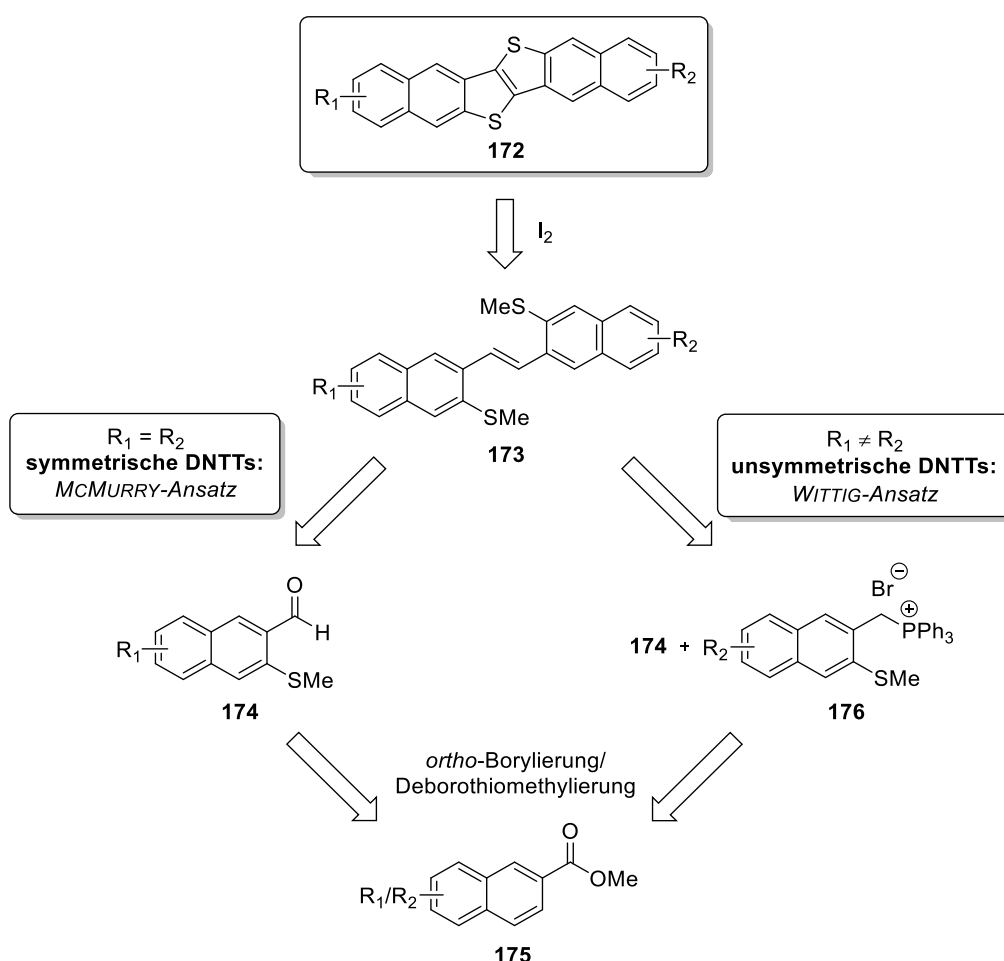


Abbildung 26: Vergleich der UV/Vis-Spektren von PEN **24**, F₆PEN **90** und PFP **33** in Lösung und im Festkörper zur Ermittlung der Exzitonenbindungsenergie.^[100]

3.2 Synthese funktionalisierter DNTTs

3.2.1 Retrosynthese symmetrischer und unsymmetrischer DNTTs

Eine retrosynthetische Analyse symmetrischer und unsymmetrischer DNTTs ist in Schema 64 dargestellt. Die letzte Stufe der Synthese zahlreicher DNTT-Derivate **172** ist die Iod-vermittelte doppelte Zyklisierung olefinischer Vorläufer des Typs **173**. Diese Vorläufer **173** können über verschiedene Ansätze, je nachdem ob es sich um symmetrische oder unsymmetrische DNTTs handelt, dargestellt werden. Bei symmetrischen Derivaten ($R_1 = R_2$) kann die Doppelbindung in einer McMURRY-Reaktion des entsprechenden Aldehyds **174** aufgebaut werden. Dieser sollte wiederum über eine regioselektive *ortho*-Borylierung mit anschließender Deborothiomethylierung und Redoxmanipulationen aus Naphthoesäureestern des Typs **175** zugänglich sein.



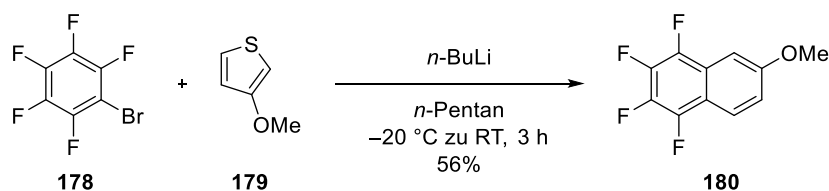
Schema 64: Retrosynthese symmetrischer und unsymmetrischer DNTTs.

Wegen offensichtlicher Selektivitätsprobleme können unsymmetrische Vorläufer ($R_1 \neq R_2$) nicht in einer McMURRY-Reaktion dargestellt werden. Dazu sollte ein Ansatz untersucht werden, in dem die Doppelbindung durch eine WITTIG-Reaktion zwischen dem Aldehyd **174** und einem Phosphoniumbromid **176** aufgebaut wird.^[130] Diese Methode erlaubt die Realisierung eines

unsymmetrischen Substitutionsmusters und hat den Vorteil, dass Aldehyd **174** und Phosphoniumbromid **176** beide über dieselbe Strategie, ausgehend von Naphthoesäureestern des Typs **175**, dargestellt werden können.

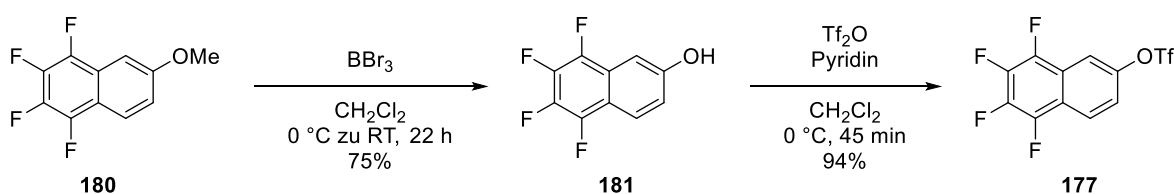
3.2.2 Darstellung von F₈DNTT

Startpunkt für die Synthese von F₈DNTT **94** war das Tetrafluornaphthyltriflat **177**, welches in einer literaturbekannten, dreistufigen Synthese^[131] dargestellt wurde. Bei dem ersten Schritt handelt es sich um eine Arin-Diels-ALDER-Reaktion (siehe Schema 65). Durch Lithiierung des Pentafluor-brombenzols (**178**) und Eliminierung von Lithiumfluorid wird ein Arin gebildet, welches die Cycloaddition mit dem Thiophen **179** eingeht. Nach oxidativer wässriger Aufarbeitung konnte das Naphthalin **180** in moderater Ausbeute erhalten werden.



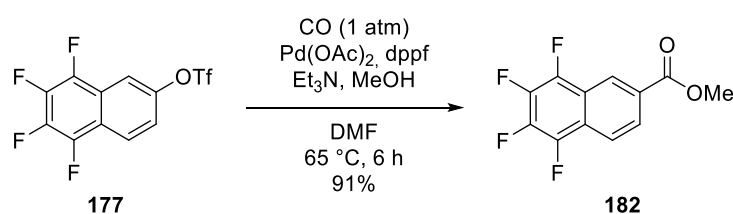
Schema 65: Arin-DIELS-ALDER zum Aufbau des Naphthalins **180**.

Im nächsten Schritt wurde der Methylether **180** mit Bortribromid gespalten. Anschließend wurde das Naphthol **181** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Pyridin als Base in guter Ausbeute zum Triflat **177** umgesetzt (siehe Schema 66).



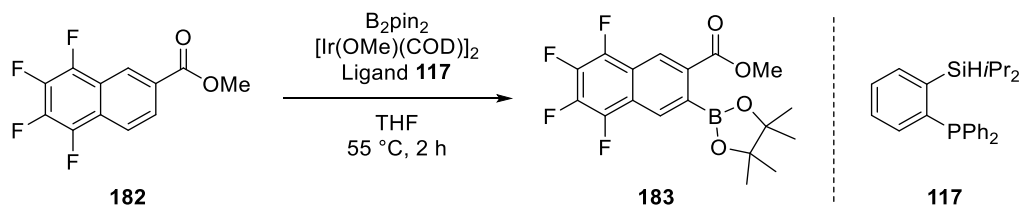
Schema 66: Etherspaltung und Triflierung des Naphthols **181**.

Nun wurde das Triflat **177** analog zur Synthese von F₆PEN **90** (siehe Abschnitt 3.1.1) einer carbonylierenden Veresterung^[103] unterworfen (siehe Schema 67). Auch bei diesem Substrat konnte ein vollständiger Umsatz des Startmaterials erreicht werden, ohne dass ein Überdruck von Kohlenmonoxid nötig war. Der Ester **182** konnte nach 6 h in 91% Ausbeute isoliert werden.



Schema 67: Carbonylierende Veresterung des Triflats **177**.

Zur selektiven Funktionalisierung der 3-Position des Naphthylesters **182** wurde getestet, ob auch an diesem Substrat eine Iridium-katalysierte *ortho*-Borylierung^[104] mit dem modifizierten^[99,100] Ligand **117** durchgeführt werden kann (siehe Schema 68).



Schema 68: Iridium-katalysierte *ortho*-Borylierung des Esters **182**.

Bei der Borylierung wurde schon nach 2 h vollständiger Umsatz beobachtet. Darüber hinaus wurde im ¹H-NMR lediglich das gewünschte Regioisomer mit dem Boronsäureester in der 3-Position detektiert (siehe Abbildung 27).

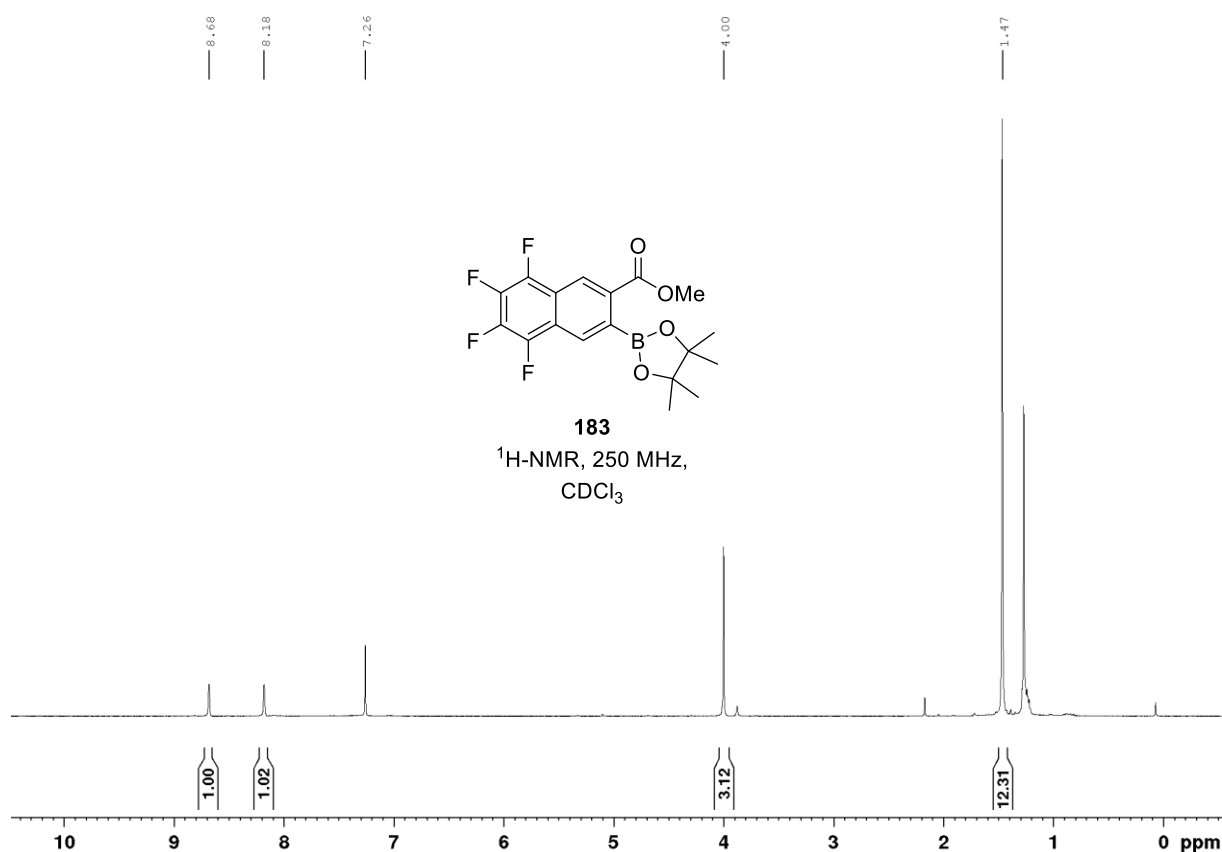
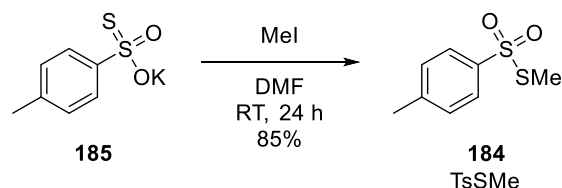


Abbildung 27: Roh-NMR des Boronsäureesters **183**. Nur das gewünschte Regioisomer ist zu beobachten.

Mit Boronsäureester **183** in der Hand konnte nun der Schlüsselschritt der DNTT-Synthese untersucht werden. Dabei handelt es sich um eine Kupfer-katalysierte Deborothiomethylierung nach HOSOYA *et al.*,^[132,133] bei der arylische Boronsäureester mit Thiosulfonaten zu den

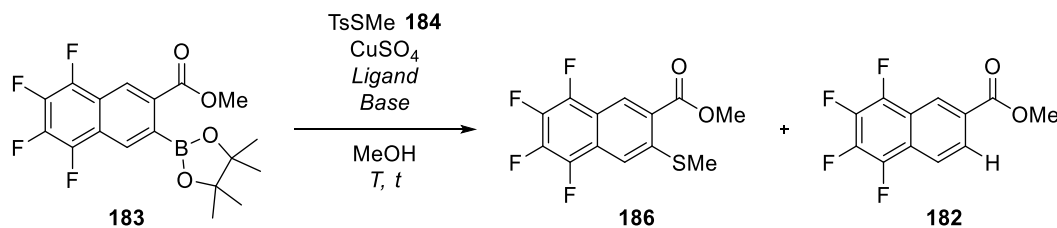
entsprechenden Thioethern umgesetzt werden können. Dafür wurde zunächst das benötigte Reagenz *S*-Methyltoluol-*p*-thiosulfonat (**184**, TsSMe) durch Methylierung von Kaliumtoluol-*p*-thiosulfonat (**185**) im Multigramm-Maßstab dargestellt (siehe Schema 69).



Schema 69: Darstellung von TsSMe **184** durch Methylierung von Kaliumtoluol-*p*-thiosulfonat **185**.

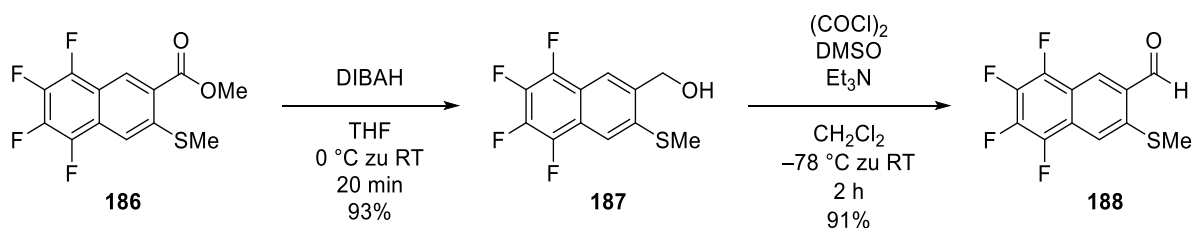
Nun konnten die literaturbekannten Bedingungen zur Deborothiomethylierung an Substrat **183** getestet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Bei beiden Einträgen wurde TsSMe **184** als Thiomethyl-Quelle, Kupfersulfat als Katalysator und Methanol als Lösungsmittel verwendet. Bei der Verwendung von Natriumhydrogencarbonat als Base bei 65 °C konnte nach 47 h Reaktionszeit tatsächlich 27% des gewünschten Thioethers **186** isoliert werden. Jedoch konnte auch das protodeborylierte Naphthalin **182** als Nebenprodukt in 44% Ausbeute beobachtet werden (Eintrag 1). Bei Verwendung von Cäsiumfluorid als Base mit TMEDA als Ligand (Eintrag 2) konnte die selektive Bildung des Thioethers **186** in exzellenter Ausbeute über zwei Stufen erreicht werden.

Tabelle 5: Optimierung der Deborothiomethylierung.



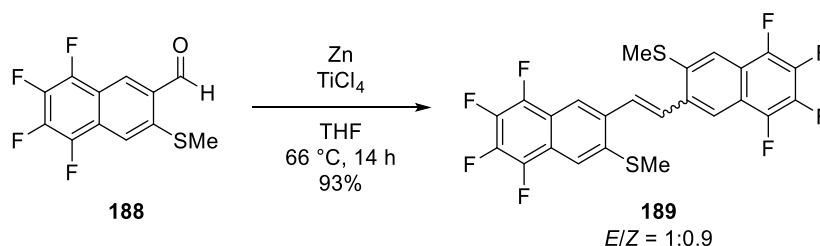
Eintrag	Base	Ligand	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Ausbeute 186	Ausbeute 182
1 ^[133]	NaHCO ₃	-	65	47	27%	44%
2 ^[132]	CsF	TMEDA	50	26	91%	-

Anschließend wurde der Ester **186** in einer zweistufigen Sequenz zunächst mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid zum entsprechenden Alkohol **187** reduziert und danach unter SWERN-Bedingungen zum Aldehyd **188** reoxidiert (siehe Schema 70).



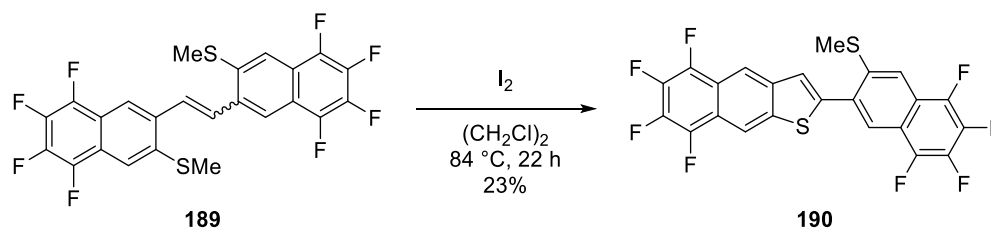
Schema 70: Reduktion der Esterfunktion und Reoxidation zum Aldehyd **188** unter SWERN-Bedingungen.

Da es sich bei dem F₈DNTT **94** um ein symmetrisches DNTT handelt, sollte das Kohlenstoffgerüst in einer McMURRY-Reaktion aufgebaut werden. Erfreulicherweise konnten, analog zur Literatur,^[17,64] bei diesem Substrat ebenso ungewöhnlich hohe Ausbeuten für diese reduktive Dimerisierung erreicht werden (siehe Schema 71). Der olefinische Vorläufer **189** wies hierbei eine sehr geringe Löslichkeit auf, was Säulenchromatographie und NMR-Analytik erschwerte. Aus dem ¹H-NMR konnte ein *E/Z*-Verhältnis von 1:0.9 bestimmt werden. Zum Erhalt eines ¹³C-NMR-Spektrums wurde eine Probe von Verbindung **189** in Tetrachlorethan-*d*₂ in Zusammenarbeit mit Frau Dr. XIULAN XIE über mehrere Tage vermessen. Dabei wurde im Gegensatz zu den meisten in dieser Arbeit gemessenen ¹³C-Spektren kein protonenentkoppeltes ¹³C{¹H}-NMR aufgenommen, sondern ein fluorentkoppeltes ¹³C{¹⁹F}-Spektrum. Dadurch wurde die Aufspaltung der Signale durch Kopplungen mit anderen Kernen minimiert, sodass nach mehreren Tagen Messung ein interpretierbares Spektrum erhalten werden konnte.^[130]



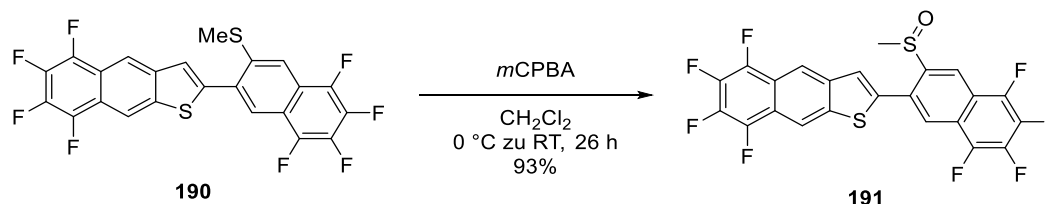
Schema 71: McMURRY-Reaktion zum olefinischen Vorläufer **189**.

Im nächsten Schritt wurde die Iod-vermittelte Zyklisierung des olefinischen Vorläufers **189** untersucht. Die Reaktion wurde in verschiedenen Lösungsmitteln, jeweils unter Reflux-Bedingungen, mit einem Überschuss von Iod durchgeführt. Dabei konnte jedoch in Chloroform, Dichlorethan, Essigsäure und Propionsäure keine Bildung des gewünschten F₈DNTTs **94** beobachtet werden. Aus dem komplexen Produktgemisch bei der Verwendung von Dichlorethan als Lösungsmittel konnte lediglich das Naphthothiophen **190** in geringen Ausbeuten isoliert werden, bei dem nur einer der Thiophen-Ringe aufgebaut wurde (siehe Schema 72).



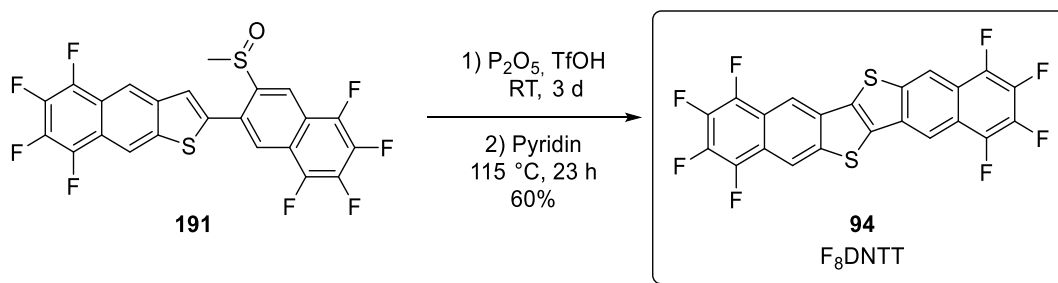
Schema 72: Einfacher Ringschluss zum Naphthothiophen **190**.

Da das Naphthothiophen **190** strukturell dem Vorläufer des 2-Brom-DNTTs **56** von TAKIMIYA *et al.* ähnelt, wurden dessen Bedingungen^[65,68] zum finalen Ringschluss auf dieses Substrat angewendet. Dazu wurde zunächst eine Oxidation mit *meta*-Chlorperbenzoesäure zum Sulfoxid **191** durchgeführt (siehe Schema 73). Eine säulenchromatographische Reinigung von **191** war nicht möglich, da es auf Kieselgel und Aluminiumoxid zu Zersetzung kam. Da das Roh-NMR jedoch keine größeren Verunreinigungen aufwies, wurde das Rohprodukt direkt weiter umgesetzt.



Schema 73: Oxidation des Thioethers **190** zum Sulfoxid **191**.

Im letzten Schritt der Synthese wurde eine Thio-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion durchgeführt. Dazu wurde Sulfoxid **191** zunächst drei Tage mit Phosphorpentoxid in Trifluormethansulfonsäure gerührt und anschließend für 23 h in Pyridin refluxiert, um F₈DNTT **94** in 60% Ausbeute zu erhalten (siehe Schema 74).



Schema 74: Thio-FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion zum angestrebten F₈DNTT **94**.

Zur Isolierung von F₈DNTT **94** wurde, analog zu einigen vorigen Zielverbindungen, dessen geringe Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln genutzt.^[130] Das Rohprodukt wurde in einem EPPENDORF-Vial nacheinander mit Methanol, Wasser, Aceton, *n*-Hexan und Methylenchlorid gewaschen und jeweils zentrifugiert, um Verunreinigungen abzutrennen. Allerdings brachte die

geringe Löslichkeit von **94** auch hier Probleme für die NMR-Analytik mit sich. Um Spektren zu erhalten, bei denen die Signale nicht im Rauschen verschwinden, wurden in Zusammenarbeit mit Frau Dr. XIULAN XIE Messungen in Tetrachlorethan- d_2 bei 70 °C durchgeführt (siehe Abbildung 28). Dadurch konnten saubere ^1H - und ^{19}F -Spektren erhalten werden und sogar einige Signale, wenn auch nicht alle erwarteten, in einem $^{13}\text{C}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR beobachtet werden.^[130]

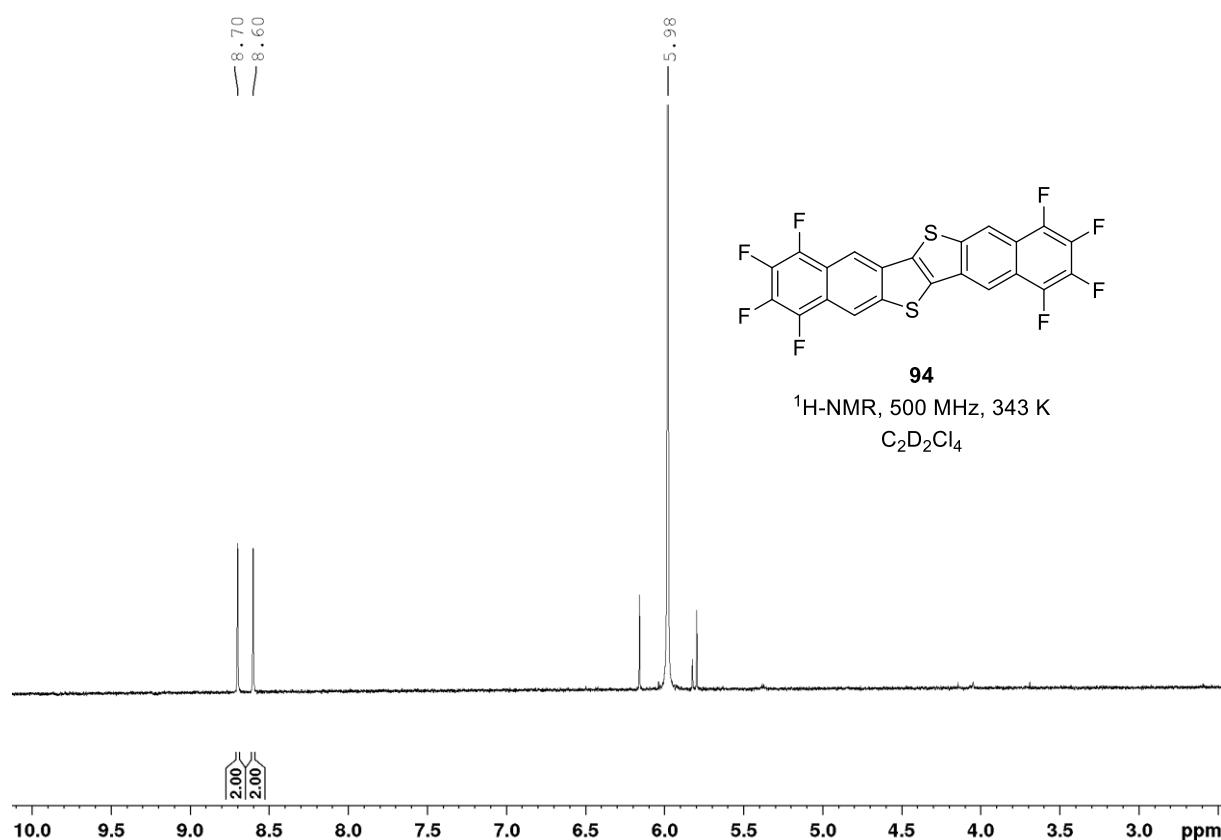
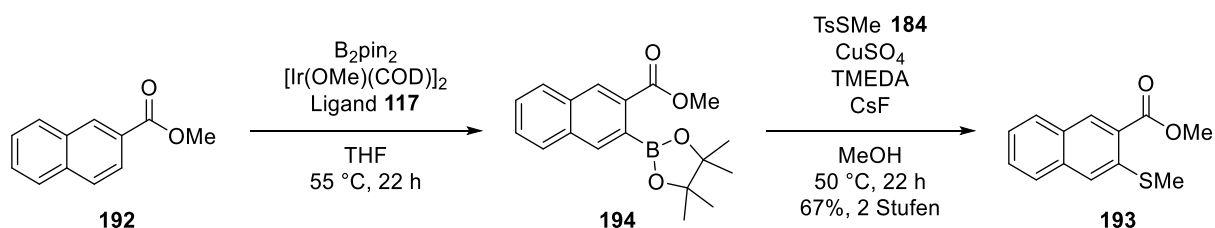


Abbildung 28: ^1H -NMR von $F_8\text{DNTT}$ **94** in Tetrachlorethan- d_2 bei 70 °C.

Zusammenfassend konnte $F_8\text{DNTT}$ **94** in 8.4% Ausbeute über neun Stufen, ausgehend vom literaturbekannten Tetrafluornaphthyltriflat **177**, dargestellt werden. Dabei konnte die *ortho*-Borylierung/Deborothiomethylierungs-Sequenz zur regioselektiven Einführung des Thiomethylrests erfolgreich etabliert werden.

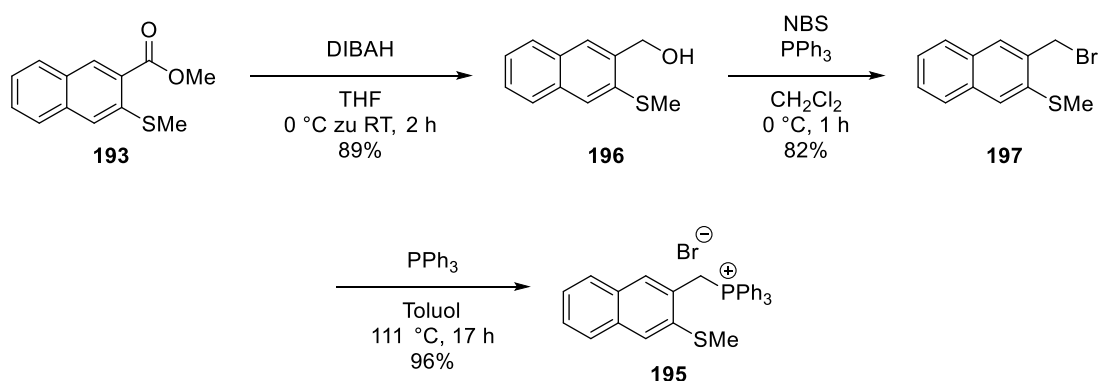
3.2.3 Darstellung von F₄DNTT

Die Synthese^[130] von F₄DNTT **95** beginnt mit der *ortho*-Borylierungs/Deborothiomethylierungs-Sequenz des kommerziell erhältlichen Naphthoesäureesters **192**. Bei diesem Substrat konnte der entsprechende Thioether **193** mit einer Ausbeute von 67% über zwei Stufen erhalten werden (siehe Schema 75). Der limitierende Faktor dieser Sequenz ist die *ortho*-Borylierung zu Boronsäureester **194**, da auch nach 22 h kein vollständiger Umsatz des Startmaterials zu verzeichnen war.



Schema 75: Zweistufige *ortho*-Thiomethylierung des Naphthoesäureesters **192**.

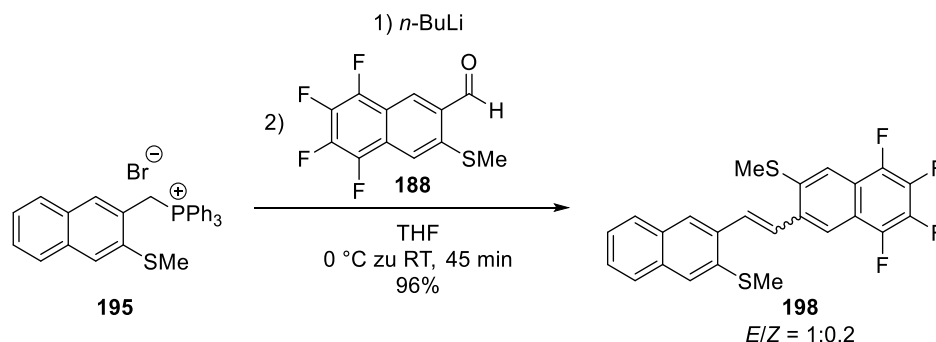
Da es sich bei F₄DNTT **95** um ein unsymmetrisches DNTT handelt, sollte untersucht werden, ob das Kohlenstoffgerüst in einer WITTIG-Reaktion aufgebaut werden kann. Daher sollte der Ester **193** in drei Stufen zum entsprechenden Phosphoniumbromid **195** umgesetzt werden (siehe Schema 76). Zunächst wurde die Esterfunktion mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid zum Alkohol **196** reduziert. Dieser wurde einer APPEL-Reaktion unterworfen, um zum Benzylbromid **197** zu gelangen, welches anschließend in exzellenter Ausbeute in das Phosphoniumbromid **195** überführt wurde.



Schema 76: Umsetzung des Esters **193** zum Phosphoniumbromid **195** über drei Stufen.

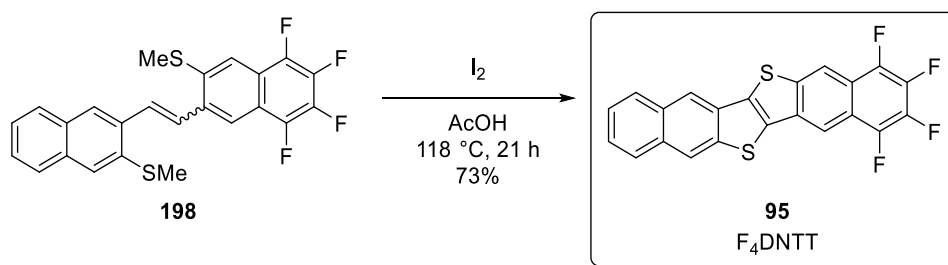
Nun konnte die WITTIG-Reaktion als Schlüsselschritt der Synthese untersucht werden. Zur Bildung des Ylids wurde das Phosphoniumbromid **195** mit *n*-Butyllithium als Base vorgerührt und anschließend mit Aldehyd **188**, der schon aus der Synthese von F₈DNTT **94** bekannt war, versetzt. Der olefinische Vorläufer **198** konnte nach nur 45 min in einer hervorragenden Ausbeute von 96%

isoliert werden (siehe Schema 77), was zeigt, dass die WITTIG-Reaktion eine elegante und effiziente Methode darstellt, um das Kohlenstoffgerüst unsymmetrischer DNTTs aufzubauen.^[130]



Schema 77: Aufbau des Kohlenstoffgerüsts über eine WITTIG-Reaktion.

Bei der Umsetzung des olefinischen Vorläufers **198** mit einem Überschuss Iod in siedender Essigsäure wurde beobachtet, dass sich im Gegensatz zum F₈DNTT **94** diesmal direkt das gewünschte DNTT bildete (siehe Schema 78). Das F₄DNTT **95** fiel aus dem Reaktionsgemisch aus und konnte durch Zentrifugation und Waschen mit wässriger Natriumsulfit-Lösung, Wasser, Aceton und Methylenchlorid in 73% Ausbeute sauber isoliert werden.



Schema 78: Aufbau der Thiophen-Ringe zum angestrebten F₄DNTT **95**.

Analog zum F₈DNTT **94** wurden in Zusammenarbeit mit Frau Dr. XIULAN XIE NMR-Messungen in Tetrachlorethan-*d*₂ bei 70 °C durchgeführt (siehe Abbildung 29). Dabei konnten saubere ¹H- und ¹⁹F-Spektren erhalten werden.^[130] Weiterhin wurden ¹³C{¹H}- und ¹³C{¹⁹F}-Messungen über mehrere Tage durchgeführt, die Spektren ergaben, in denen einige Signale des F₄DNTTs **95** identifiziert werden konnten.

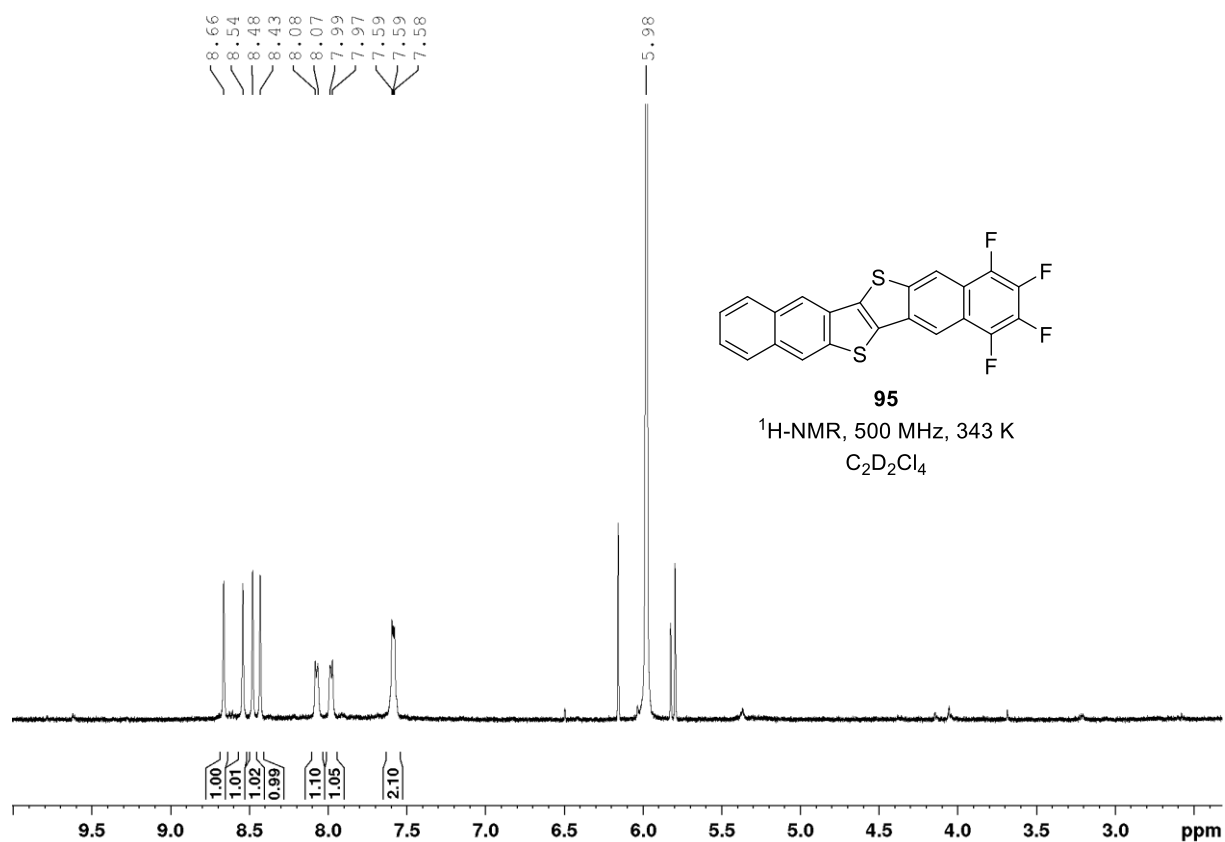
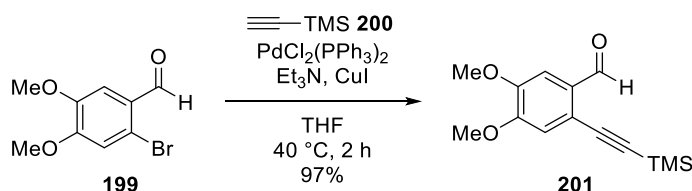


Abbildung 29: ¹H-NMR von F₄DNTT **95** in Tetrachlorethan-d₂ bei 70 °C.

Zusammenfassend konnte F₄DNTT **95** in 33% Ausbeute über sieben Stufen, ausgehend vom kommerziell erhältlichen Naphthoesäureester **192**, dargestellt werden. Dabei konnte die WITTIG-Reaktion zum Aufbau unsymmetrischer olefinischer DNTT-Vorläufer erfolgreich etabliert werden.

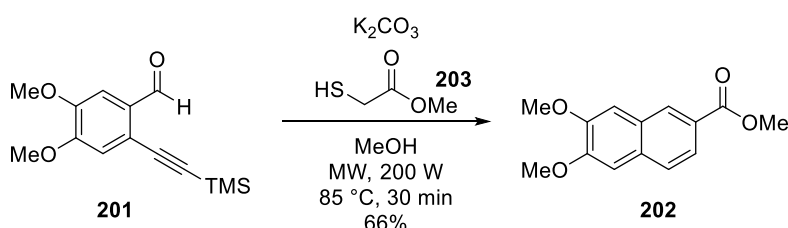
3.2.4 Darstellung eines *Push-Pull*-DNTTs

Das Grundgerüst des *Push-Pull*-DNTTs **96**, das auf der einen Seite elektronendonierende Methoxygruppen und auf der anderen Seite elektronenziehende Fluorsubstituenten trägt, sollte analog zum F₄DNTT **95** durch eine WITTIG-Reaktion des fluorierten Aldehyds **188** mit einem entsprechendem Phosphoniumbromid aufgebaut werden. Ausgangspunkt der Synthese war der kommerziell erhältliche Benzaldehyd **199**, der schon beide Methoxygruppen trägt und in zwei Stufen in ein Naphthalin überführt werden sollte. Dazu wurde **199** zunächst in einer SONOGASHIRA-Kupplung mit Trimethylsilylacetylen **200** zum Alkin **201** umgesetzt (siehe Schema 79).^[134]



Schema 79: SONOGASHIRA-Reaktion zur Einführung des Trimethylsilylacetylen-Restes.

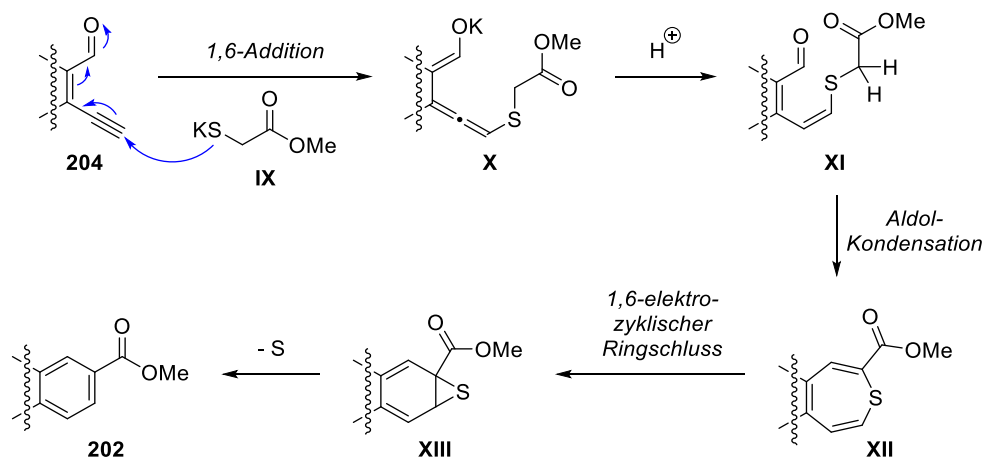
Das Alkin **201** sollte in der nächsten Stufe nach einer Vorschrift von CIKOTIENE *et al.* zum Naphthoesäureester **202** umgesetzt werden.^[134,135] Diese Benzanellierung wird in einer Mikrowelle in Anwesenheit von Thioglykolsäuremethylester **203** und Kaliumcarbonat als Base durchgeführt (siehe Schema 80). Durch die begrenzte Größe der Mikrowellen-Gefäße konnte die Reaktion maximal im 160 mg-Maßstab durchgeführt werden. Da die Reaktion aber nur 30 min für vollständigen Umsatz benötigte, konnten zwei bis drei Ansätze hintereinander durchgeführt und zusammen säulenchromatographisch gereinigt werden.



Schema 80: Benzanellierung zum Naphthalin **202** durch Umsetzung mit Thioglykolsäuremethylester **203**.

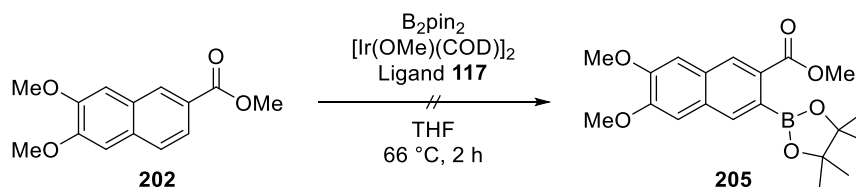
Der von CIKOTIENE *et al.* postulierte Mechanismus^[134] der Benzanellierung ist in Schema 81 dargestellt. Zunächst wird die Trimethylsilylgruppe des Startmaterials **201** unter den basischen Bedingungen abgespalten. Das Thiolat **IX** kann nun in einer 1,6-Addition am terminalen Alkin **204** angreifen und das Allen **X** wird als Zwischenstufe gebildet. Durch Protonierung tautomerisiert **X** zum Vinylthioether **XI**, welcher unter den basischen Bedingungen eine DIECKMANN-artige intramolekulare Aldol-Kondensation durchführt. Dabei bildet sich eine anti-aromatische Thiopin-Zwischenstufe **XII**, die in einem 1,6-elektrozyklischen Ringschluss zum Thiiran **XIII** umgesetzt

wird. Durch Eliminierung von elementarem Schwefel wird schließlich das benzanellierte Produkt **202** gebildet.



Schema 81: Postulierter Mechanismus der Benzanellierung.

Analog zu den vorigen DNTT-Synthesen sollte nun zur regioselektiven Einführung des Thiomethylrestes zunächst die Iridium-katalysierte *ortho*-Borylierung durchgeführt werden. Allerdings konnte hierbei auch durch Erhitzen auf 66 °C keinerlei Umsatz des Startmaterials **202** zum Boronsäureester **205** detektiert werden (siehe Schema 82).



Schema 82: Fehlgeschlagene *ortho*-Borylierung des elektronenreichen Naphthoesäureesters **202**.

Dieses Verhalten passt zu dem Trend, der schon bei den vorigen *ortho*-Borylierungen beobachtet wurde (siehe Abbildung 30). Je elektronenärmer das Naphthoesäure-Derivat, desto schneller läuft die Borylierung ab, was durch die bessere Stabilisierung des partiell negativ geladenen Kohlenstoffatoms, das den Boronsäureester trägt, erklärt werden kann. Während das elektronenarme Derivat **182** schon nach 2 h vollständig umgesetzt wurde, konnte bei dem elektronisch neutralen Naphthoesäureester **192** auch nach 22 h Reaktionszeit kein vollständiger Umsatz beobachtet werden. Das elektronenreiche Dimethoxy-Derivat **202** schließlich zeigt keinerlei Reaktivität gegenüber den Borylierungs-Bedingungen.

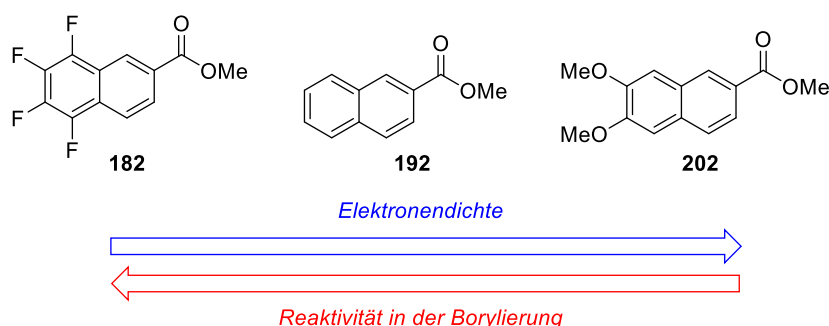
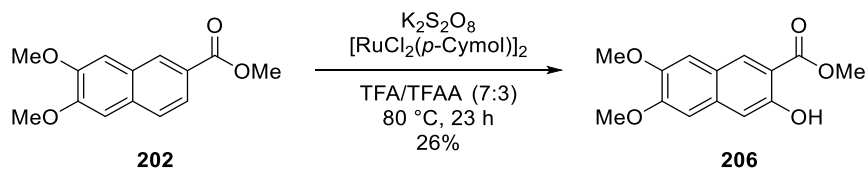


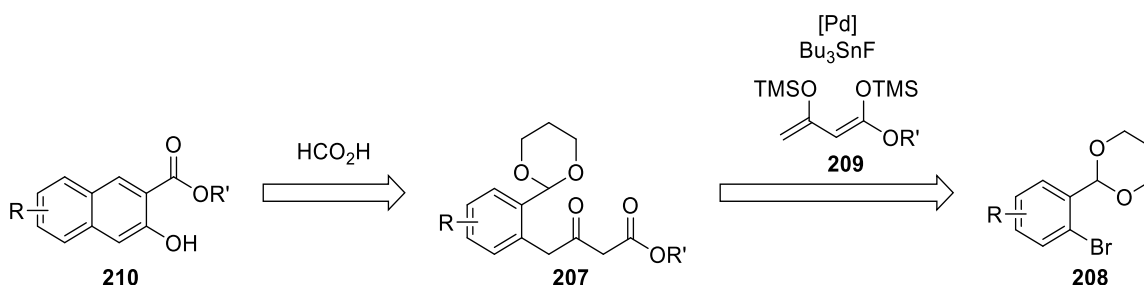
Abbildung 30: Korrelation der Elektronendichte verschiedener Naphthoesäureester-Derivate mit der Reaktivität in der Borylierung.

Als Alternative zur *ortho*-Borylierung sollte eine andere Methode zur selektiven Funktionalisierung in der 3-Position untersucht werden. Dabei war es sinnvoll, die hohe Elektronendichte des Dimethoxynaphthalins **202** zu nutzen. Daher sollte **202** in einer oxidativen, Ruthenium-katalysierten *ortho*-Hydroxylierung nach RAO *et al.* umgesetzt werden (siehe Schema 83).^[136] Als Oxidationsmittel fungierte hierbei Kaliumperoxodisulfat in einem Lösungsmittelgemisch aus Trifluoressigsäure und Trifluoressigsäureanhydrid. Die Reaktion zeichnete sich jedoch durch geringe Ausbeuten des Naphthols **206**, schlechte Reproduzierbarkeit und schwierige säulenchromatographische Abtrennung des Startmaterials aus.



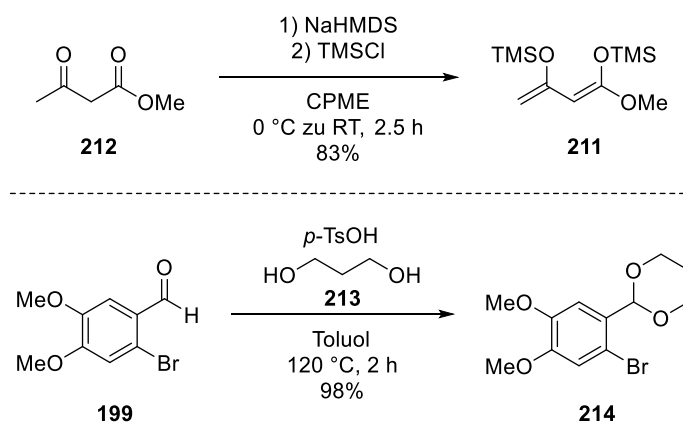
Schema 83: Ruthenium-katalysierte *ortho*-Hydroxylierung zum Naphthol **206**.

Aufgrund dieser Defizite der *ortho*-Hydroxylierung sollte eine alternative Route zum Naphthol **206** untersucht werden. Die Methode der Wahl war dabei der Aufbau des Naphthalins in einer HAUSER-HECK-Reaktion mit anschließender entschützender Aromatisierung, die im Arbeitskreis KOERT entwickelt wurde.^[137] In der HAUSER-HECK-Reaktion können β -Ketoester des Typs **207** in einer Palladium-katalysierten Kreuzkupplung von Arylbromiden **208** mit Bissilylenolethern **209** dargestellt werden (siehe Schema 84). Werden diese β -Ketoester **207** anschließend mit wässriger Ameisensäure behandelt, so findet eine Entschützung des Aldehyds und intramolekulare Kondensation unter Ausbildung eines hochfunktionalisierten Naphthalins **210** statt. Der Vorteil gegenüber der vorigen Route liegt darin, dass bei dieser Methode beim Aufbau des Naphthalin-Gerüsts die 3-Position bereits passend funktionalisiert ist.



Schema 84: HAUSER-HECK-Reaktion und entschützende Aromatisierung zur Synthese funktionalisierter Naphthaline.

Zunächst wurden beide Startmaterialien für die HAUSER-HECK-Reaktion dargestellt. Der Bissilylenolether **211** wurde in einem einstufigen Verfahren nach TANABE *et al.* aus Methylacetoacetat (**212**) hergestellt.^[138] Durch Deprotonierung mit Natriumhexamethyldisilazid und Abfangen des Enolats mit Trimethylsilylchlorid konnte Bissilylenolether **211** nach Vakuumdestillation in 83% Ausbeute isoliert werden. Die Schützung des Benzaldehyds **199** mit 1,3-Propanediol (**213**) als Acetal **214** konnte in annähernd quantitativer Ausbeute realisiert werden (siehe Schema 85).

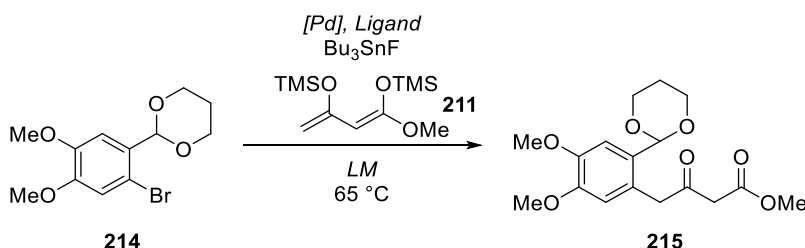


Schema 85: Darstellung der Startmaterialien für die HAUSER-HECK-Reaktion.

Nun wurden verschiedene Bedingungen^[137] für die HAUSER-HECK-Reaktion getestet (siehe Tabelle 6). Alle Reaktionen wurden bei 65 °C mit stöchiometrischen Mengen Tributylzinnfluorid durchgeführt. Bei Verwendung von Bis(dibenzylidenaceton)palladium(0) als Katalysator und Tri-*tert*-butylphosphin als Ligand konnte in Toluol eine Ausbeute von 12% des β -Ketoesters **215** erzielt werden (Eintrag 1). Ein Wechsel auf THF als Lösungsmittel brachte keine nennenswerte Ausbeutesteigerung mit sich (Eintrag 2). Bei Verwendung von Palladium(II)acetat oder RuPhos Pd G2 als Katalysator wurde keine Produktbildung beobachtet (Eintrag 3+4). Bei allen Ansätzen wurde nur geringer Umsatz des Acetals **214** detektiert. Dies ist ein Indiz dafür, dass die oxidative Addition des Palladium-Katalysators in die C-Br-Bindung, trotz des stark elektronendonierenden Liganden Tri-*tert*-butylphosphin, gehemmt ist. Da jedoch beide

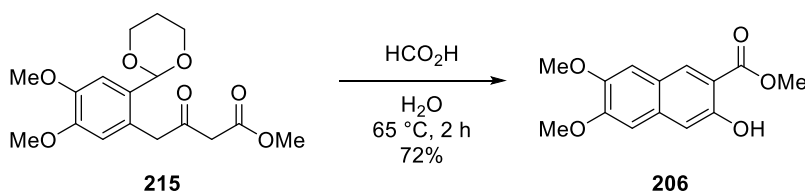
Startmaterialien **211** und **214** im Multigramm-Maßstab zur Verfügung standen, konnte die Route ungeachtet der geringen Ausbeute in der HAUSER-HECK-Reaktion weitergeführt werden.

Tabelle 6: Optimierung der HAUSER-HECK-Reaktion.



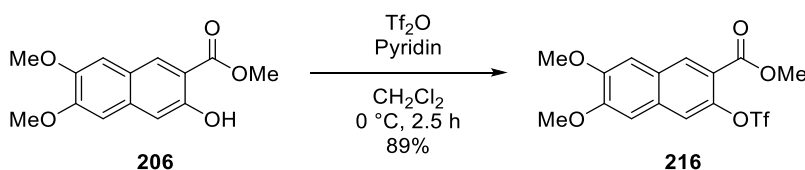
Eintrag	Katalysator	Ligand	LM	Ausbeute
1	Pd(dba) ₂	<i>t</i> -Bu ₃ P	Toluol	12%
2	Pd(dba) ₂	<i>t</i> -Bu ₃ P	THF	13%
3	Pd(OAc) ₂	<i>t</i> -Bu ₃ P	THF	kein Umsatz
4	RuPhos Pd G2	-	Toluol	kein Umsatz

Zum Aufbau des Naphthalins wurde der β -Ketoester **215** anschließend mit wässriger Ameisensäure versetzt. Dabei konnte das gewünschte Naphthol **206** in einer Ausbeute von 72% isoliert werden (siehe Schema 86). Der Vergleich mit der oben beschriebenen *ortho*-Hydroxylierung zeigte reinere Produktspektren und bessere Reproduzierbarkeit für die Darstellung von **206**.



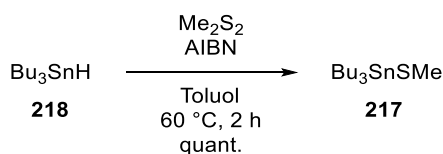
Schema 86: Entschüttende Aromatisierung in wässriger Ameisensäure.

Zur Einführung des Thiomethyl-Rests in der 3-Position sollte das Naphthol **206** zunächst zum Triflat **216** umgesetzt werden. Dies konnte mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid und Pyridin als Base in 89% Ausbeute realisiert werden (siehe Schema 87).



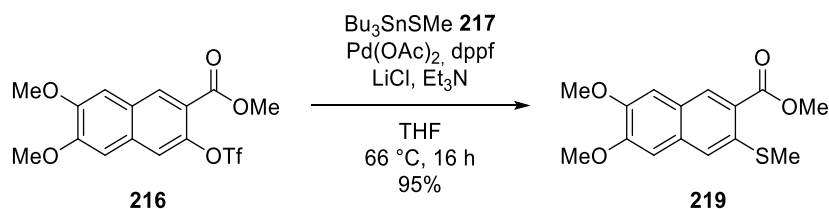
Schema 87: Triflierung des Naphthols **206** mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid.

Der Thiomethyl-Rest sollte in einer Palladium-katalysierten Thio-STILLE-Reaktion eingeführt werden. Dazu wurde zunächst das benötigte Thiomethyltributylstannan **217** in einer Radikalreaktion^[139] von Tributylzinnhydrid (**218**) mit Dimethyldisulfid und Azobis-*iso*-butyronitril als Radikalstarter dargestellt (siehe Schema 88). Bei der Durchführung war es essentiell aufgrund des entstehenden Methanthiols für Druckausgleich zu sorgen, da andernfalls kein vollständiger Umsatz erreicht wurde. Praktischerweise genügte es nach 2 h Reaktionszeit die flüchtigen Komponenten durch Anlegen eines Feinvakuums zu entfernen, um das Stannan **217** sauber zu isolieren.



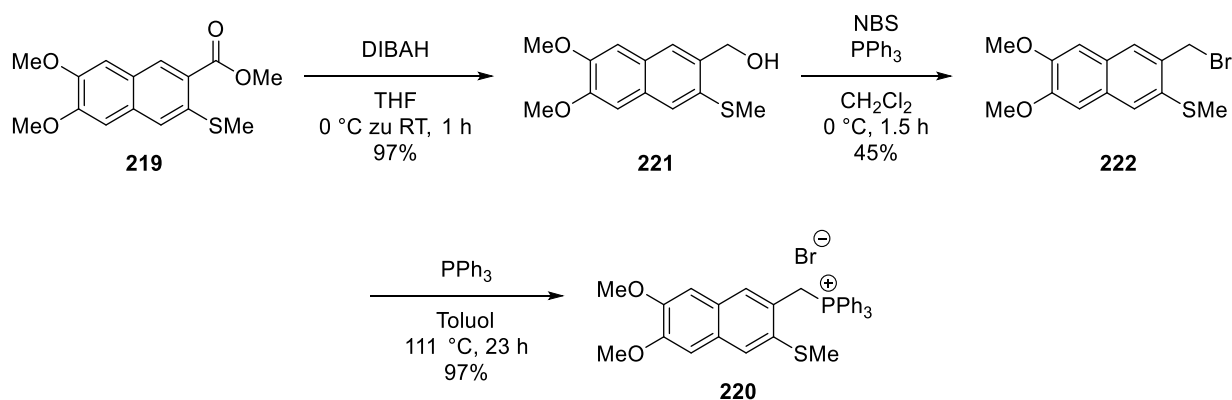
Schema 88: Darstellung des Reagenzes für die Thio-STILLE-Reaktion.

In Anlehnung an Bedingungen^[140] von MIGITA *et al.* wurde das Triflat **216** nun mit dem Stannan **217** umgesetzt. Dabei fungierte Palladium(II)acetat als Katalysator, 1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen als Ligand, Triethylamin als Base und Lithiumchlorid als Additiv (siehe Schema 89). Nach 16 h Reaktionszeit konnte der gewünschte Thiomethylether **219** in exzellenter Ausbeute isoliert werden.



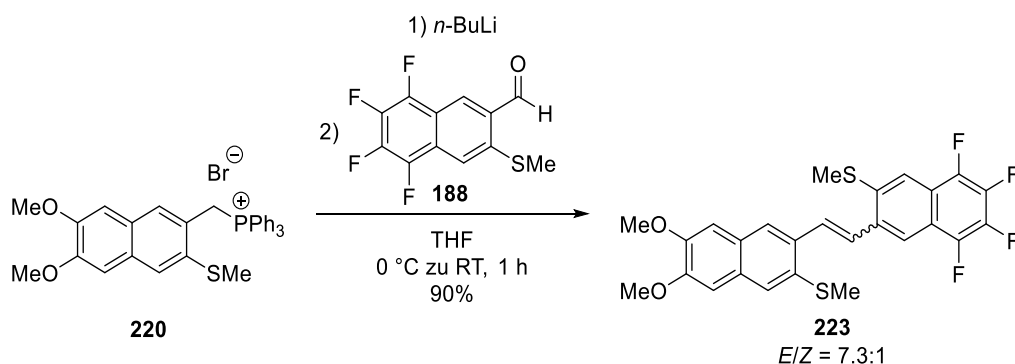
Schema 89: Einführung des Thiomethyl-Rests in einer Thio-STILLE-Reaktion.

Zur Vorbereitung der WITTIG-Reaktion wurde der Ester **219** in drei Stufen zum Phosphoniumbromid **220** umgesetzt (siehe Schema 90). Die Reduktion der Esterfunktion mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid ergab Alkohol **221** in 97% Ausbeute. Bei der anschließenden APPEL-Reaktion konnten trotz quantitativen Umsatzes nur 45% des entsprechenden Benzylbromides **222** isoliert werden, da es bei der säulenchromatographischen Reinigung an Kieselgel zu Zersetzung kam. Die Überführung von **222** in das Phosphoniumbromid **220** gelang jedoch in annähernd quantitativer Ausbeute.



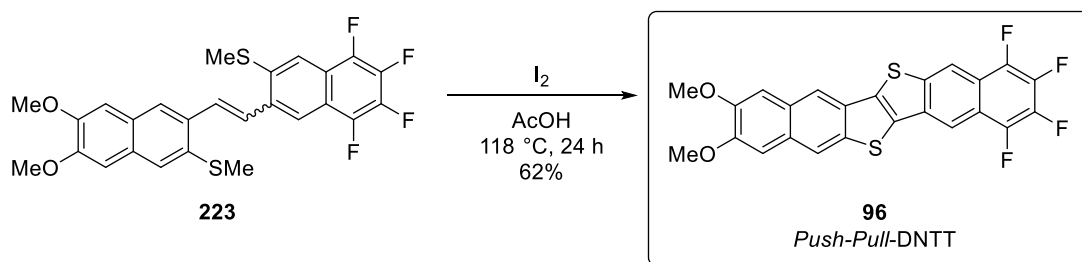
Schema 90: Überführung des Esters **219** in das Phosphoniumbromid **220** in drei Stufen.

Analog zum F₄DNTT **95** sollte das Grundgerüst des *Push-Pull*-DNTTs **96** in einer WITTIG-Reaktion mit Aldehyd **188** aufgebaut werden. Auch bei diesem Substrat konnte der olefinische Vorläufer **223** in sehr guter Ausbeute erhalten werden, was die Verlässlichkeit dieser Methode unterstreicht (siehe Schema 91).



Schema 91: WITTIG-Reaktion zur Darstellung des olefinischen Vorläufers **223**.

Im letzten Schritt der Synthese wurde der olefinische Vorläufer **223** mit einem Überschuss Iod in Essigsäure erhitzt (siehe Schema 92). Analog zum F₄DNTT **95** fiel das *Push-Pull*-DNTT **96** dabei aus dem Reaktionsgemisch aus und konnte durch Zentrifugation und sukzessives Waschen mit wässriger Natriumsulfit-Lösung, Wasser, Aceton und Methylenchlorid in 62% Ausbeute isoliert werden.



Schema 92: Iod-vermittelte Zyklisierung zum angestrebten *Push-Pull*-DNTT **96**.

Aufgrund der geringen Löslichkeit mussten auch bei diesem Substrat auf NMR-Messungen bei erhöhten Temperaturen in deuteriertem Tetrachlorethan zurückgegriffen werden. Das so erhaltene ^1H -NMR ist in Abbildung 31 dargestellt.

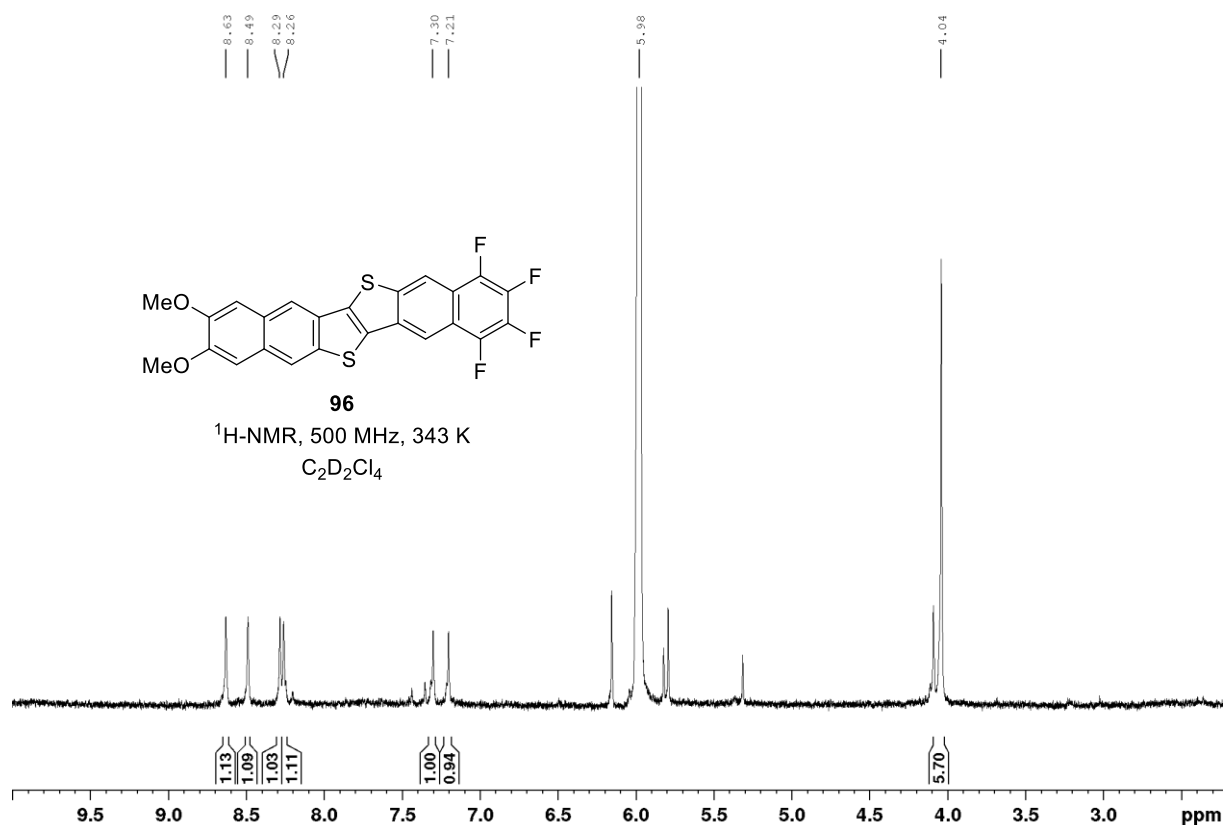
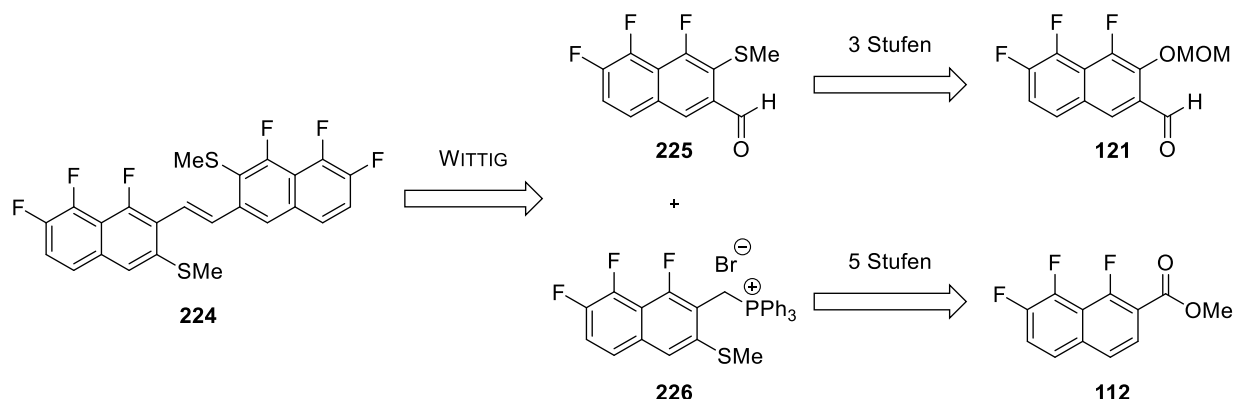


Abbildung 31: ^1H -NMR des Push-Pull-DNTTs **96** in Tetrachlorethan- d_2 bei 70 °C.

Zusammenfassend konnte das *Push-Pull*-DNTT **96** in 1.8% Ausbeute über zehn Stufen, ausgehend vom Dimethoxybenzaldehyd **199**, erfolgreich dargestellt werden. Anhand der Synthese konnte weiterhin eine Alternative zur *ortho*-Borylierungs/Deborothiomethylierungs-Methode zur Einführung der Thiomethyl-Gruppe in 3-Position etabliert werden. Durch sequentiellen Aufbau eines 3-Naphthols mittels einer HAUSER-HECK-Reaktion, gefolgt von Triflierung und Thio-STILLE-Reaktion steht ein weiteres Werkzeug zur Verfügung, um ein breites Spektrum an funktionalisierten Naphthalinen und damit auch DNTTs zu synthetisieren.

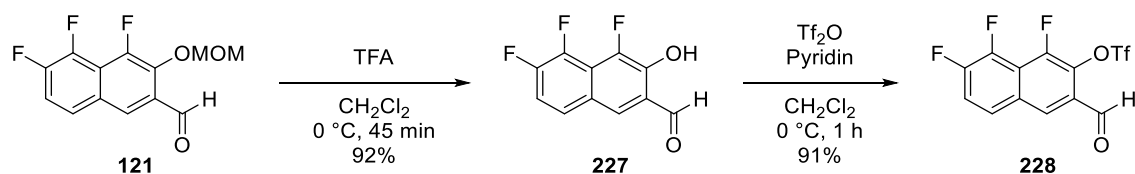
3.2.5 Beiträge zur Darstellung von F₆DNTT

Die Retrosynthese für das F₆DNTT **97** ist in Schema 93 dargestellt. Da es sich um ein unsymmetrisches DNTT handelt, sollte der olefinische Vorläufer **224** in einer WITTIG-Reaktion aufgebaut werden. Der entsprechende Aldehyd **225** sollte dabei in drei Stufen aus dem aus der Synthese des F₆PENs **90** (siehe Abschnitt 3.1.1) schon bekannten MOM-Ether **121** darstellbar sein. Auch das benötigte Phosphoniumbromid **226** kann auf den schon vorhandenen Ester **112** zurückgeführt werden.



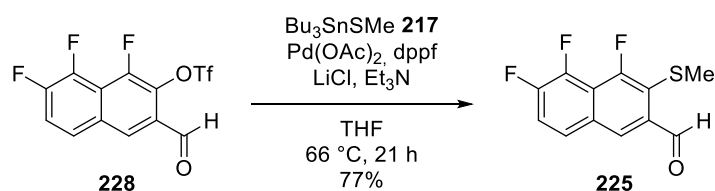
Schema 93: Retrosynthese von F₆DNTT **97**.

Zunächst wurde der MOM-Ether **121** mit Trifluoressigsäure gespalten und das Naphthol **227** anschließend mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zum Triflat **228** umgesetzt (siehe Schema 94).



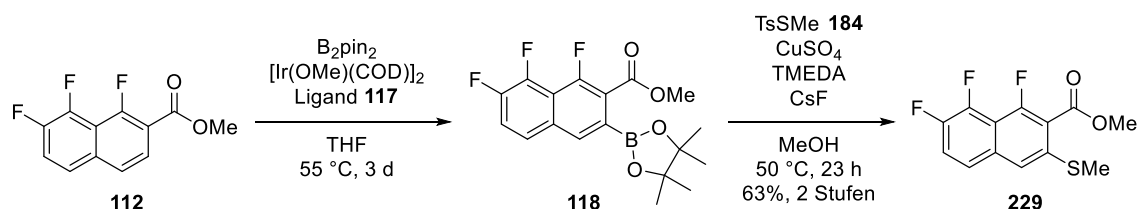
Schema 94: Abspaltung der MOM-Gruppe unter sauren Bedingungen und Triflierung des Naphthols **227**.

Nun wurde das Triflat **228** den zuvor verwendeten Bedingungen einer Thio-STILLE-Reaktion unterworfen (siehe Schema 95). Auch bei diesem Substrat konnte der Thiomethyl-Rest nach 21 h Reaktionszeit in guter Ausbeute eingeführt werden. Somit konnte der für die WITTIG-Reaktion benötigte Aldehyd **225** erfolgreich dargestellt werden.



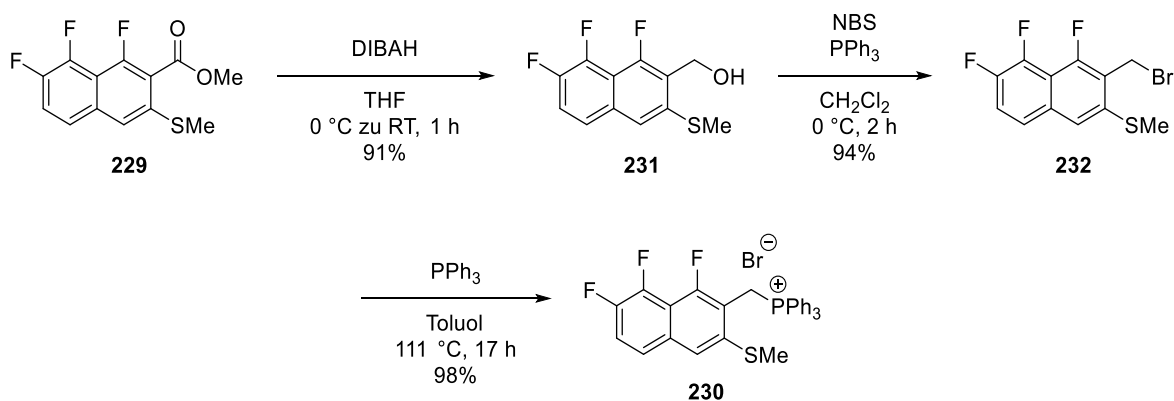
Schema 95: Einführung des Thiomethyl-Rests in einer Thio-STILLE-Reaktion.

Als nächstes wurde die Syntheseroute zum benötigten Phosphoniumbromid **226** ausgehend von Ester **112** untersucht. Die Iridium-katalysierte *ortho*-Borylierung zum Boronsäureester **118** war für dieses Substrat schon bekannt (siehe Abschnitt 3.1.1). Dieser wurde nun den Bedingungen für die Deborothiomethylierung unterworfen (siehe Schema 96). Dabei konnte der Thioether **229** nach 23 h Reaktionszeit in 63% Ausbeute über zwei Stufen erfolgreich dargestellt werden.



Schema 96: Zweistufige *ortho*-Thiomethylierung des Esters **112**.

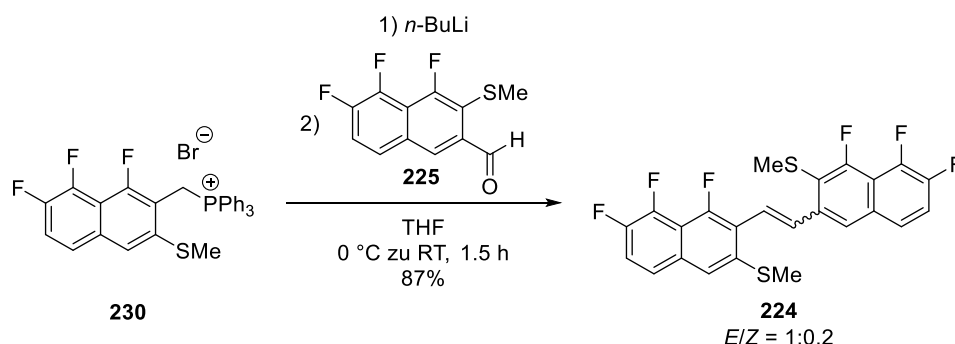
Analog zu den vorigen Substraten wurde auch dieser Ester **229** in drei Stufen in das entsprechende Phosphoniumbromid **230** überführt (siehe Schema 97). Nach Reduktion mit Di-*iso*-butylaluminiumhydrid konnte der Alkohol **231** in 91% Ausbeute isoliert werden. Die anschließende APPEL-Reaktion ergab das Benzylbromid **232**, das in annähernd quantitativer Ausbeute zum Phosphoniumbromid **230** umgesetzt wurde.



Schema 97: Umsetzung des Esters **229** zum Phosphoniumbromid **230** in drei Stufen.

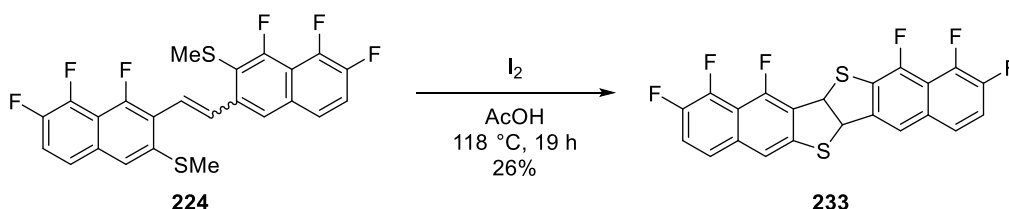
Zum Aufbau des Kohlenstoffgerüsts wurde nun die WITTIG-Reaktion durchgeführt. Erneut fungierte dabei *n*-Butyllithium als Base, um das Phosphoniumbromid **230** in das entsprechende Ylid zu überführen. Nach Zugabe des Aldehyds **225** konnte der olefinische Vorläufer **224** in 87%

Ausbeute isoliert werden (siehe Schema 98). Im Gegensatz zu den vorigen Substraten musste das Phosphoniumbromid **230** vor der Verwendung mindestens eine Stunde am Feinvakuum bei 90 °C getrocknet werden. Anderenfalls wurden Teile des zugegebenen *n*-Butyllithiums durch Restfeuchtigkeit protoniert, was zu Ausbeuteeinbrüchen führte.



Schema 98: WITTIG-Reaktion des Aldehyds **225** mit dem Phosphoniumbromid **230**.

Der olefinische Vorläufer **224** wurde nun mit einem Überschuss Iod in Essigsäure refluxiert. Nach 19 h Reaktionszeit wurde der ausgefallene Feststoff durch Zentrifugation isoliert und nacheinander mit wässriger Natriumsulfit-Lösung, Wasser, Aceton und Methylenchlorid gewaschen. Als einziges Produkt dieser Reaktion konnte das Dihydro-F₆DNTT **233** isoliert werden (siehe Schema 99), bei dem die Bindung zwischen den beiden Thiophen-Ringen gesättigt ist. Auch bei einer Säulenchromatographie der Waschlösungen konnte kein weiteres Nebenprodukt identifiziert werden.



Schema 99: Die Iod-vermittelte Zyklisierung ergab das teils gesättigte Dihydro-F₆DNTT **233**.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **233** ist in Abbildung 32 dargestellt. Neben den erwarteten aromatischen Signalen liegen die Dubletts bei 6.14 ppm und 6.02 ppm im Bereich von benzyliischen Protonen, was auf die gesättigte Bindung zwischen den beiden Thiophen-Ringen zurückzuführen ist. Als weiterer Strukturbeweis konnte die entsprechende Masse des Dihydro-F₆DNTTs **233** in einer massenspektrometrischen Untersuchung nachgewiesen werden.

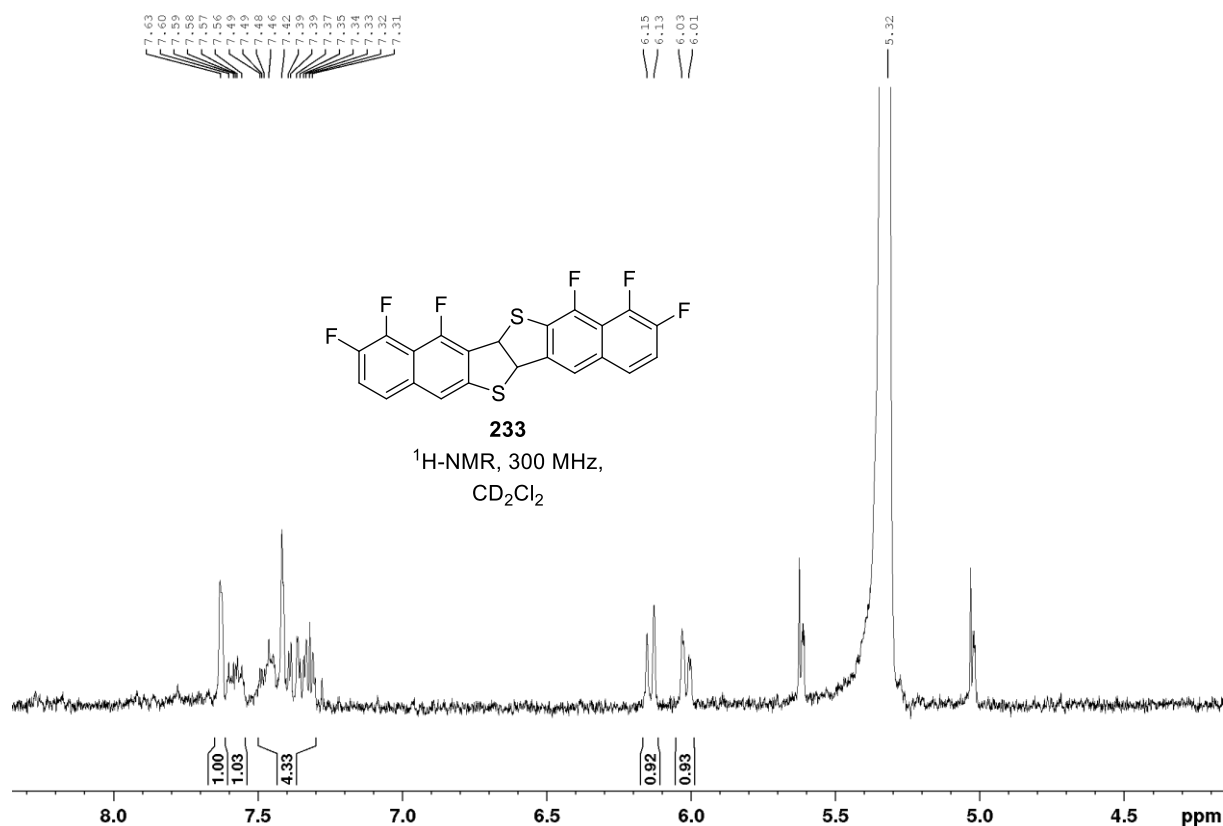
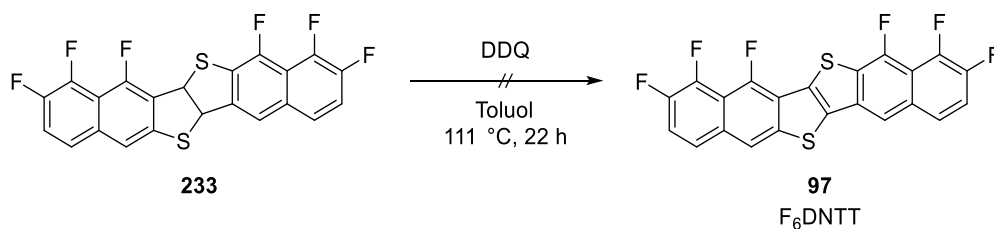


Abbildung 32: ¹H-NMR des Dihydro-F₆DNTTs **233** in CD₂Cl₂.

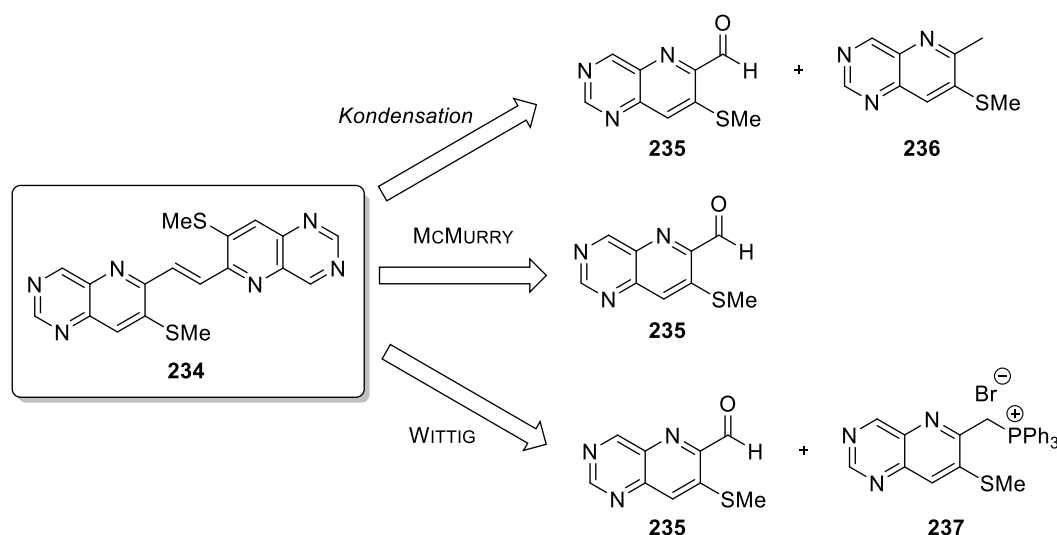
Zuletzt wurde untersucht, ob das Dihydro-F₆DNTT **233** durch Dehydrierung in das F₆DNTT **97** überführt werden kann. Dazu wurde **233** mit DDQ in Toluol refluxiert (siehe Schema 100), da Dihydropentacene unter diesen Bedingungen aromatisiert werden können.^[141] Jedoch konnte nach 22 h Reaktionszeit lediglich das Edukt reisoliert werden, was darauf hinweist, dass die DDQ-vermittelte Aromatisierung von DNTTs im Vergleich zu Pentacenen gehemmt ist. Aufgrund zeitlicher Einschränkungen mussten die Arbeiten hinsichtlich des F₆DNTTs **97** an dieser Stelle beendet werden.



Schema 100: Gescheiterte Dehydrierung zu F₆DNTT **97**.

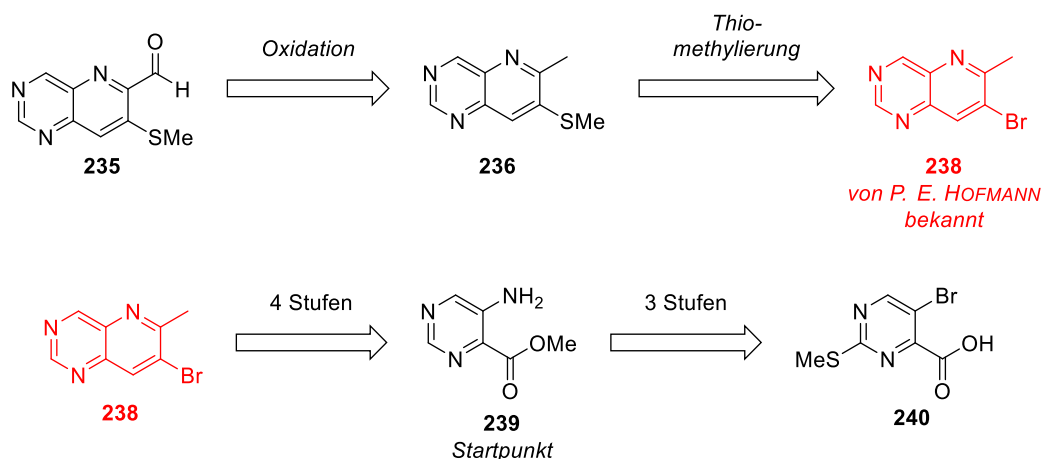
3.2.6 Beiträge zur Darstellung von N₆DNTT

Als letzte Zielstruktur im Bereich der DNTTs verbleibt das stickstoffhaltige N₆DNTT **98**. Im Gegensatz zu den vorigen DNTTs mussten hier keine fluorierten Naphthalin-Derivate, sondern funktionalisierte Pyridopyrimidine dargestellt werden. Retrosynthetisch betrachtet kann der olefinische Vorläufer **234** über drei verschiedene Methoden aufgebaut werden (siehe Schema 101). Da es sich um ein symmetrisches DNTT handelt, sollte zunächst der McMURRY-Ansatz, ausgehend von Aldehyd **235**, untersucht werden. Alternativ könnte **234** durch eine Kondensations-Reaktion des Methylpyridopyrimidins **236** mit dem Aldehyd **235** dargestellt werden. Zuletzt könnte **234** in einer WITTIG-Reaktion des Phosphoniumbromids **237** mit Aldehyd **235** aufgebaut werden, da sich diese Methode bei den vorangegangenen Synthesen als sehr robust und verlässlich erwiesen hat.



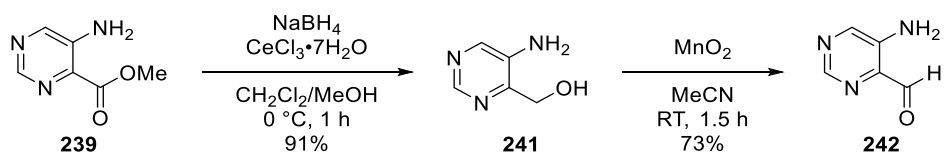
Schema 101: Ansätze zum Aufbau des olefinischen Vorläufers **234**.

Die Retrosynthese zur Darstellung des Aldehyds **235** ist in Schema 102 abgebildet. Der letzte Schritt sollte dabei eine Oxidation des Methylpyridopyrimidins **236** sein. Dieses sollte durch Thiomethylierung des entsprechenden Arylbromids **238** zugänglich sein, das PHILIPP ECKHARDT HOFMANN im Rahmen seiner Dissertation im Arbeitskreis KOERT bereits erfolgreich dargestellt hat.^[97] Das Arylbromid **238** kann in vier Stufen aus dem Aminoester **239** hergestellt werden, was den Startpunkt der hier beschriebenen Synthese darstellt, da noch genügend Substanz durch die Vorarbeiten von HOFMANN zur Verfügung standen. Dieser konnte **239** in drei Stufen, in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthese, ausgehend von der Pyrimidinsäure **240** darstellen.^[97,142,143]



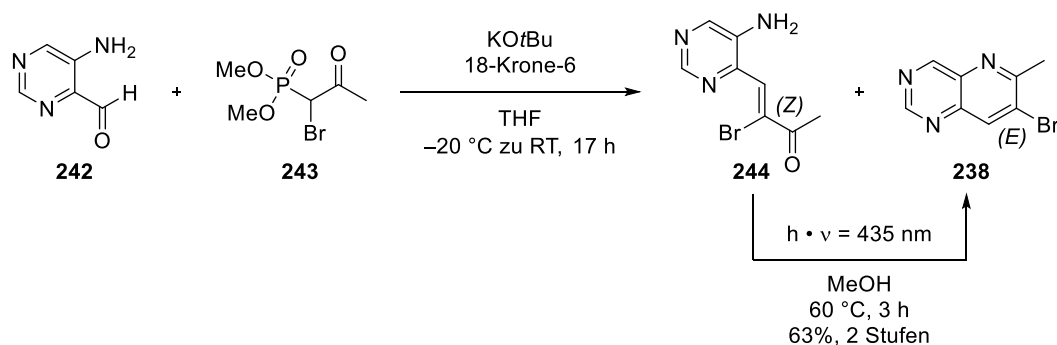
Schema 102: Retrosynthese des funktionalisierten Pyridopyrimidins **235**.

Zunächst wurde der Aminoester **239** in einer LUCHE-artigen Reduktion zum sehr polaren Aminoalkohol **241** umgesetzt, welcher anschließend mit Braunstein zum Aldehyd **242** reoxidiert wurde (siehe Schema 103).^[97,143]



Schema 103: LUCHE-artige Reduktion des Esters **239** und Reoxidation zum Aldehyd **242**.

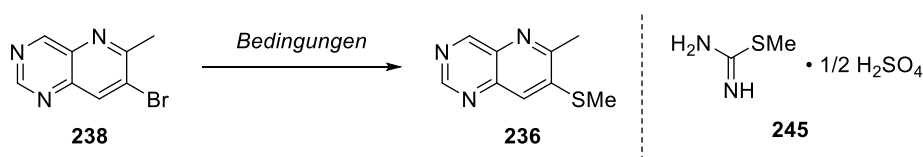
Nun wurde der Aminoaldehyd **242** in einer HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Reaktion^[97,144] mit dem, ebenfalls literaturbekannten^[97,145] und noch aus Vorarbeiten von HOFMANN vorhandenen, Phosphonat **243** umgesetzt. Kalium-*tert*-butanolat fungierte dabei als Base und der Zusatz eines Kronenethers diente der Verbesserung der Löslichkeit. Die Reaktion ergab ein *E/Z*-Gemisch des entsprechenden Olefins, wobei sich das *E*-Isomer direkt in einer intramolekularen Kondensation des Amins auf das Keton in das gewünschte Pyridopyrimidin **238** umwandelte. Durch eine Photoisomerisierung^[97,146] des Gemischs bei einer Wellenlänge $\lambda = 435 \text{ nm}$ konnte das *Z*-Isomer **244** isomerisiert und so ebenfalls in das Pyridopyrimidin **238** überführt werden (siehe Schema 104). Mit der erfolgreichen Synthese von **238** konnten alle Schritte von HOFMANN mit vergleichbaren Ausbeuten reproduziert werden.



Schema 104: HWE-Reaktion und Photoisomerisierung zum Aufbau des Pyridopyrimidins **238**.

Im nächsten Schritt wurden verschiedene Bedingungen zur Einführung des Thiomethyl-Restes untersucht (siehe Tabelle 7). Zunächst wurde das Arylbromid **238** nach MAL *et al.* mit Kupfer(I)iodid und DABCO in DMSO bei 120 °C umgesetzt (Eintrag 1). Dabei konnte der gewünschte Thioether **236** nach 20 h Reaktionszeit in 12% Ausbeute erhalten werden. Als nächstes wurden Bedingungen von YIN *et al.* getestet, wobei 2-Methyl-2-thio-*iso*-harnstoff-Hämi-sulfat (**245**) als Thiomethyl-Quelle fungiert (Eintrag 2). Hier konnte jedoch keinerlei Umsatz des Startmaterials beobachtet werden. Daher wurde das Arylbromid **238** schließlich, analog zu den vorangegangenen DNTT-Synthesen, in einer Thio-STILLE-Reaktion mit dem Thiomethyltributylstannan **217** umgesetzt (Eintrag 3). Erfreulicherweise konnte der gewünschte Thioether **236** über diese Methode in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden. Dies unterstreicht die Verlässlichkeit und Robustheit der Thio-STILLE-Reaktion zur Einführung von Thiomethyl-Resten an Aryltriflaten und Arylbromiden.

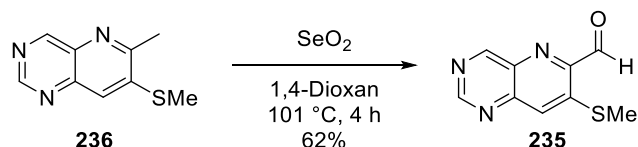
Tabelle 7: Optimierung der Thiomethylierung des Pyridopyrimidins **238**.



Eintrag	Reagenzien	LM	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Ausbeute
1 ^[147]	CuI, DABCO	DMSO	120	20	12%
2 ^[148]	245 , Cs ₂ CO ₃	DMSO	80	16	-
3 ^[140]	Bu ₃ SnSMe 217 , Pd(OAc) ₂ , dppf, LiCl, Et ₃ N	THF	66	17	98%

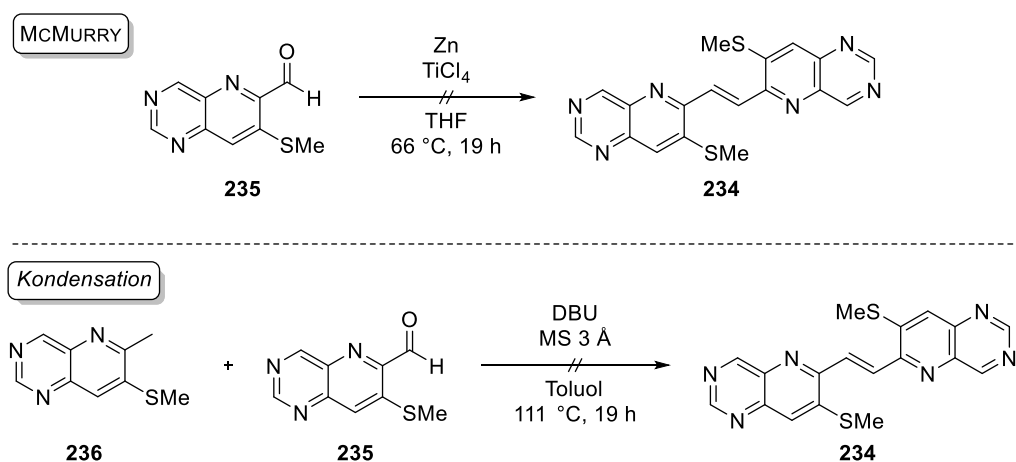
Nun sollte das Methylpyridopyrimidin **236** zum entsprechenden Aldehyd oxidiert werden. Das Reagenz der Wahl für diese Art von Reaktion ist Selendioxid, mit dem nach 4 h Reaktionszeit in 1,4-Dioxan bei 101 °C eine Ausbeute von 62% des Aldehyds **235** erzielt werden konnte (siehe

Schema 105). Dabei wurde beobachtet, dass längere Reaktionszeiten zu starken Ausbeuteeinbrüchen führten.



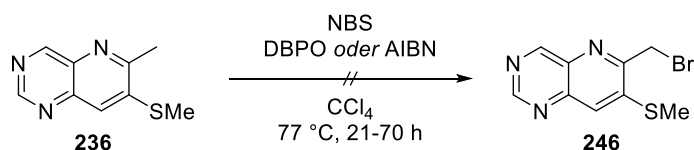
Schema 105: Oxidation der Methylgruppe zum Aldehyd **235** mit Selendioxid.

Mit Methylpyridopyrimidin **236** und Aldehyd **235** in der Hand konnten die ersten Ansätze zum Aufbau des olefinischen Vorläufers **234** untersucht werden. Zunächst wurde Aldehyd **235** in einer McMURRY-Reaktion umgesetzt (siehe Schema 106). Dabei wurde jedoch lediglich vollständige Zersetzung des Startmaterials ohne Produktbildung beobachtet werden. Im zweiten Ansatz sollte die Azidität der Methylgruppe in Nachbarschaft des Imin-Motivs des Pyridopyrimidins **236** genutzt werden. Durch Deprotonierung mit DBU als Base und Zusatz von Molsieb zum Abfangen des entstehenden Wassers sollte eine Kondensation auf den Aldehyd **235** initiiert werden. Auch bei dieser Reaktion konnte keine Bildung des olefinischen Vorläufers **234** beobachtet werden. Während das Methylpyridopyrimidin **236** reisoliert werden konnte, zersetzte sich der Aldehyd **235** unter diesen Bedingungen vollständig.



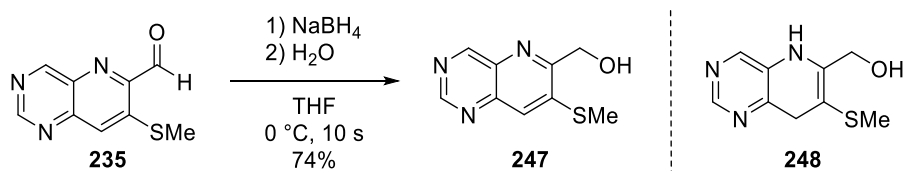
Schema 106: Fehlgeschlagene Ansätze zum Aufbau des olefinischen Vorläufers **234**.

Demnach verblieb die WITTIG-Route als letzte Alternative zum Aufbau des olefinischen Vorläufers **234**. Zur effizienten Darstellung des benötigten Phosphoniumbromids sollte das Methylpyridopyrimidin **236** zunächst in einer WOHL-ZIEGLER-Reaktion radikalisch bromiert werden. Dabei konnte weder bei Verwendung von Dibenzoylperoxid noch bei Azobis-*iso*-butyronitril als Radikalstarter Umsatz des Startmaterials zum gewünschten Benzylbromid **246** beobachtet werden (siehe Schema 107).



Schema 107: Fehlgeschlagene WOHL-ZIEGLER-Bromierung des Pyridopyrimidins **236**.

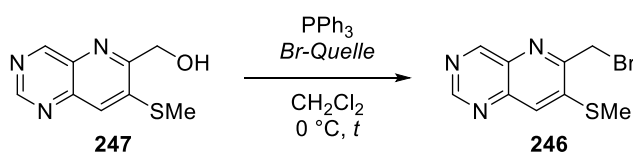
Als etwas aufwendigere Alternative zur Darstellung des Benzylbromids **246** sollte der Aldehyd **235** zunächst reduziert und der entsprechende Alkohol dann in einer APPEL-Reaktion umgesetzt werden. Die Reduktion des Aldehyds **235** mit Natriumborhydrid erwies sich dabei als komplexer als zunächst angenommen. Bei dem ersten Ansatz wurde **235** zunächst bei 0 °C in THF mit Natriumborhydrid versetzt. Dabei konnte auch durch Heizen auf 66 °C keinerlei Umsatz beobachtet werden. Zur Reisolierung des Aldehyds **235** wurde bei Raumtemperatur Wasser zur Vernichtung des Natriumborhydrids hinzugegeben, wobei ein plötzlicher Farbumschlag des Reaktionsgemischs zu beobachten war. Nach erneuter Dünnschichtchromatographie wurde vollständiger Umsatz, sowie die Bildung von zwei neuen Spots detektiert. Nach säulenchromatographischer Isolierung konnte einer der Spots als der gewünschte Alkohol **247** identifiziert werden. Der andere Spot erwies sich als das überreduzierte Nebenprodukt **248**. Zur Reproduktion dieses Ergebnisses und zur Minimierung der Überreduktion wurde der Aldehyd **235** zunächst zusammen mit Natriumborhydrid in THF bei 0 °C vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurde Wasser hinzugegeben, für 10 s gerührt und das Reaktionsgemisch direkt in einen Scheidetrichter mit Wasser und Ethylacetat zur Trennung der Phasen und Abbrechen der Reaktion gegeben. Auf diese Weise konnte der gewünschte Alkohol **247** reproduzierbar in 74% Ausbeute erhalten werden (siehe Schema 108).



Schema 108: Reduktion des Aldehyds **235** zum Alkohol **247**.

Nun wurden verschiedene Bedingungen für die APPEL-Reaktion getestet (siehe Tabelle 8). Bei der Verwendung von *N*-Bromsuccinimid als Brom-Quelle (Eintrag 1) konnte das gewünschte Benzylbromid **246** nach 90 min in 22% Ausbeute isoliert werden. Neben der geringen Ausbeute konnte im ^1H -NMR-Spektrum eine Verunreinigung durch Succinimid beobachtet werden, welches auch durch Säulenchromatographie nicht abgetrennt werden konnte. Als alternative Brom-Quelle wurde Tetrabrommethan eingesetzt (Eintrag 2). Hierbei konnte das Benzylbromid **246** nach nur 30 min Reaktionszeit in 68% Ausbeute sauber isoliert werden.

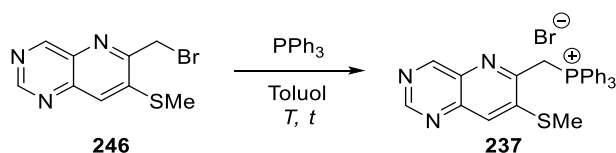
Tabelle 8: Optimierung der Appel-Reaktion zum Benzylbromid **246**.



Eintrag	Br-Quelle	<i>t</i> [min]	Ausbeute	Beobachtung
1	NBS	90	22%	mit Succinimid verunreinigt
2	CBr ₄	30	68%	-

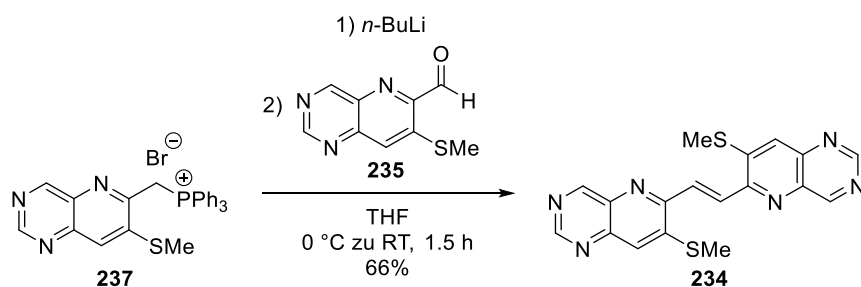
Nun wurde das Benzylbromid **246** mit Triphenylphosphin in Toluol umgesetzt (siehe Tabelle 9). Unter den bei vorigen DNTTs benutzten Standardbedingungen (Eintrag 1) konnte jedoch nach 25 h Reaktionszeit bei 111 °C lediglich Zersetzung des Startmaterials beobachtet werden. Durch Drosselung der Temperatur auf 50 °C konnte zwar die Zersetzung unterbunden werden, jedoch blieb ein vollständiger Umsatz des Benzylbromids **246** aus. So konnte das Phosphoniumbromid **237** nach 17 h in nur 31% Ausbeute isoliert werden (Eintrag 2). Durch Erhöhung der eingesetzten Äquivalente Triphenylphosphin von 1.20 auf 1.30 und einer Reaktionszeit von 65 h konnte die Ausbeute auf 47% erhöht werden (Eintrag 3).

Tabelle 9: Optimierung der Bildung des Phosphoniumbromids **237**.



Eintrag	Äquivalente PPh ₃	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	Ausbeute
1	1.20	111	25	Zersetzung
2	1.20	50	17	31%
3	1.30	50	65	47%

Mit dem Phosphoniumbromid **237** in der Hand konnte nun die WITTIG-Reaktion mit Aldehyd **235** durchgeführt werden. Analog zu vorigen DNTT-Synthesen fungierte *n*-Butyllithium als Base zur Generierung des Ylids. Auf diese Weise konnte der olefinische Vorläufer **234** in 66% Ausbeute erhalten werden (siehe Schema 109).



Schema 109: WITTIG-Reaktion zum Aufbau des olefinischen Vorläufers **234**.

Dabei muss angemerkt werden, dass **234** allein durch Säulenchromatographie nicht sauber isoliert wurde, da das bei der WITTIG-Reaktion generierte Triphenylphosphinoxid (**249**) nicht abgetrennt werden konnte (siehe Abbildung 33, rotes Spektrum).

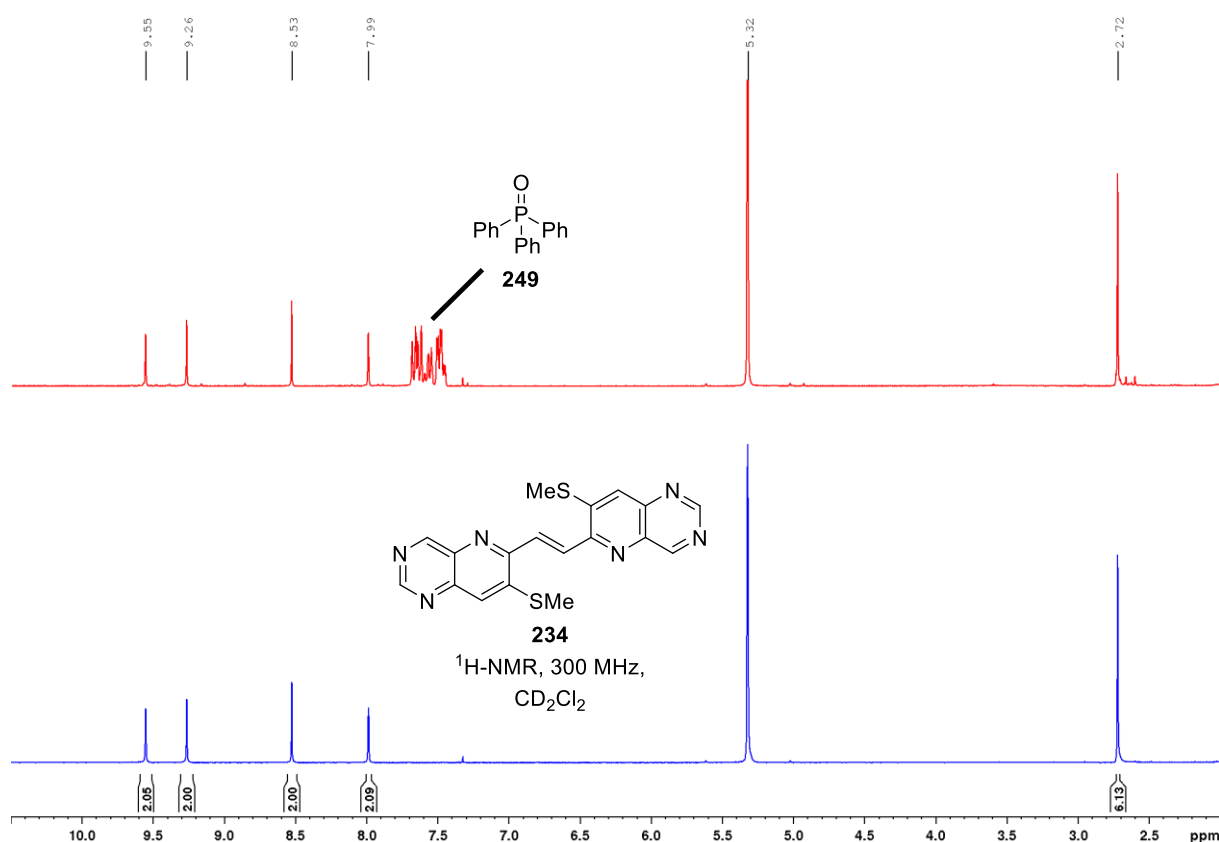
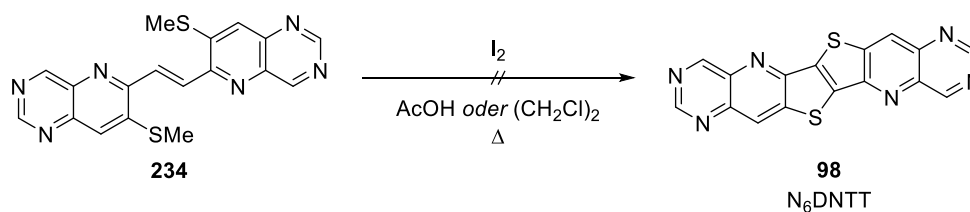


Abbildung 33: ¹H-NMR-Spektrum des olefinischen Vorläufers **234** in CD₂Cl₂ vor (rotes Spektrum) und nach (blaues Spektrum) Waschen mit Ethanol.

Es wurde jedoch beobachtet, dass der olefinische Vorläufer **234** eine nur geringe Löslichkeit in Ethanol aufweist, während Triphenylphosphinoxid (**249**) in Ethanol vergleichsweise gut löslich ist. Daher wurde das verunreinigte Produkt nach der Säulenchromatographie mit Ethanol in ein EPPENDORF-Vial überführt, kräftig geschüttelt und anschließend zentrifugiert. Das Zentrifugat mit gelöstem Triphenylphosphinoxid (**249**) wurde abpipettiert und das Pellet zwei weitere Male auf

diese Weise mit Ethanol gewaschen, um **234** sauber zu isolieren (siehe Abbildung 33, blaues Spektrum).

Im letzten Schritt der Synthese sollte der olefinische Vorläufer **234** in einer Iod-vermittelten doppelten Zyklisierung zu N₆DNTT **98** umgesetzt werden. Die Reaktion wurde einmal in 1,2-Dichlorethan und einmal in Essigsäure, jeweils unter Reflux-Bedingungen, durchgeführt (siehe Schema 110). Beide Reaktionen wurden analog zu vorigen DNTT-Derivaten aufgearbeitet, indem das Reaktionsgemisch zentrifugiert und das Pellet mit verschiedenen Lösungsmitteln gewaschen wurde. Bei der Reaktion in Dichlorethan konnte so ein bräunlich-gelber Feststoff isoliert werden, während die Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel zu einem schwarzen Feststoff führte. In beiden Fällen wurden ¹H-NMR-Messungen in Tetrachlorethan-*d*₂ bei 70 °C durchgeführt, jedoch konnten keinerlei Signale im aromatischen Bereich detektiert werden. Auch durch eine massenspektrometrische Analyse konnte bei Verwendung der Standardmethoden (EI, ESI, APCI) kein Produkt nachgewiesen werden. Da für weitere Experimente weder Substanz noch Zeit zur Verfügung standen, mussten die Arbeiten hinsichtlich des N₆DNTTs **98** an dieser Stelle beendet werden.



Schema 110: Gescheiterte Zyklisierungen zum angestrebten N₆DNTT **98**.

Zusammenfassend konnte anhand der Synthese von **234** gezeigt werden, dass die neu etablierte WITTIG-Strategie nicht nur zum Aufbau von unsymmetrischen olefinischen Vorläufern geeignet ist, sondern auch bei symmetrischen DNTTs eingesetzt werden kann, bei denen die McMURRY-Reaktion nicht zielführend ist.

3.2.7 Optoelektronische Eigenschaften der partiell fluorierten DNTTs

Analog zu den partiell fluorierten Acenen sollten auch bei den neu synthetisierten DNTTs Untersuchungen zu den optoelektronischen Eigenschaften durchgeführt werden. Zunächst wurden UV/Vis-Spektren in Lösung (Methylenchlorid) aufgenommen (siehe Abbildung 34). Aus den Absorptionsmaxima mit der längsten Wellenlänge (λ_{\max}) konnten so die HOMO-LUMO-Anregungsenergien der einzelnen DNTTs berechnet werden.

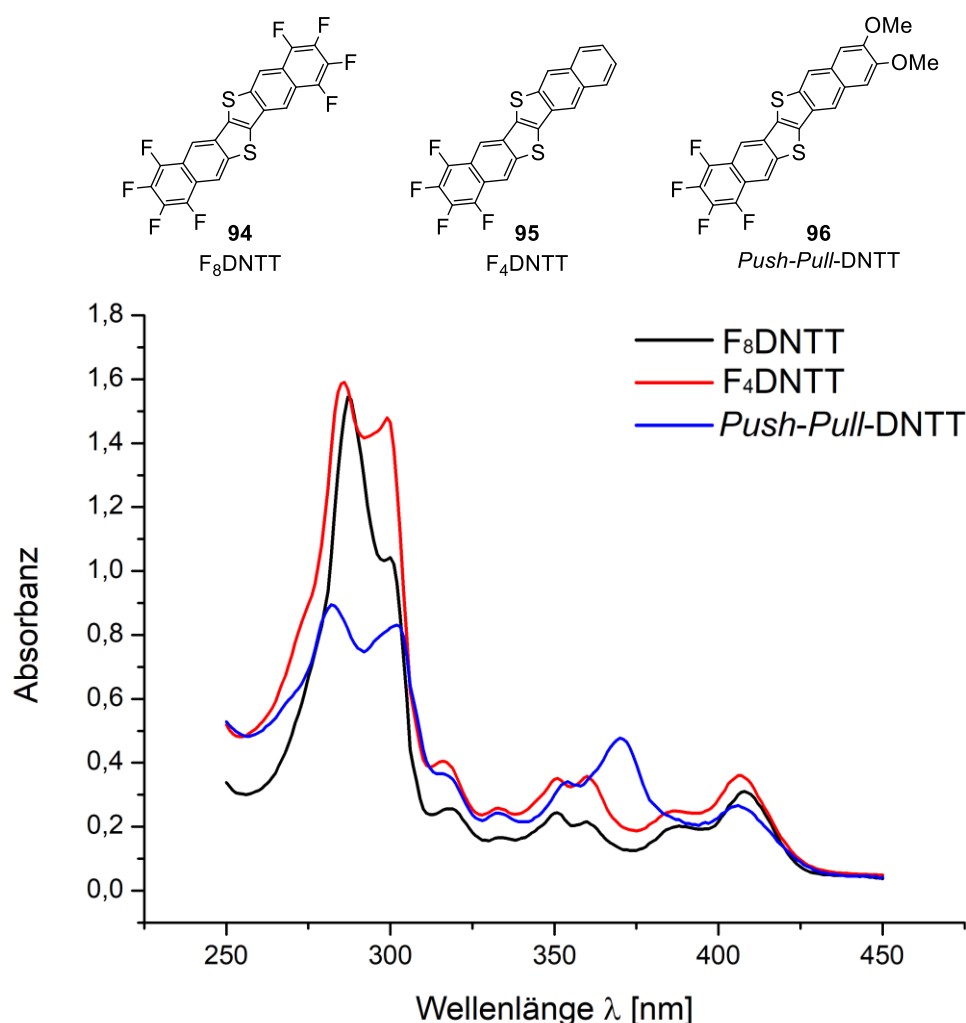


Abbildung 34: UV/Vis-Spektren der partiell fluorierten DNTTs in Methylenchlorid.

Die λ_{\max} -Werte, sowie die daraus berechneten HOMO-LUMO-Anregungsenergien, sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Dabei konnten für das symmetrisch fluorierte F₈DNTT **94** und für die einseitig fluorierten Derivate F₄DNTT **95** und *Push-Pull*-DNTT **96** sehr ähnliche HOMO-LUMO-Lücken ermittelt werden ($\Delta E = 3.03\text{--}3.05$ eV). Dementsprechend scheinen das Substitutionsmuster und auch die Stärke des Dipolmoments nur einen geringen Einfluss auf die Anregungsenergie des Einzelmoleküls zu haben. Der Vergleich mit unsubstituiertem DNTT **6** zeigt, dass die optische Bandlücke von DNTTs durch Fluorierung zwar verkleinert werden kann,

der Effekt aber nicht so signifikant ist wie zum Beispiel die Differenz zwischen PEN **24** und PFP **33**.

Tabelle 10: Experimentelle HOMO-LUMO-Anregungsenergien verschiedener DNTTs.

Eintrag	Verbindung	λ_{max} [nm]	$\Delta E_{\text{HOMO/LUMO}}$ [eV]
1	F ₈ DNTT 94	409	3.03
2	F ₄ DNTT 95	408	3.04
3	Push-Pull-DNTT 96	406	3.05
4	DNTT 6	-	3.09 ^[130]

Zur Rationalisierung dieser Beobachtung wurden von der Arbeitsgruppe WITTE (Molekulare Festkörperphysik, Philipps-Universität Marburg) DFT-Berechnungen zu F₈DNTT **94**, F₄DNTT **95** und DNTT **6** durchgeführt (siehe Abbildung 35). Darüber konnte die Geometrie und energetische Lage der HOMOs und LUMOs bestimmt werden, sowie das molekulare elektrostatische Potenzial (MEP).

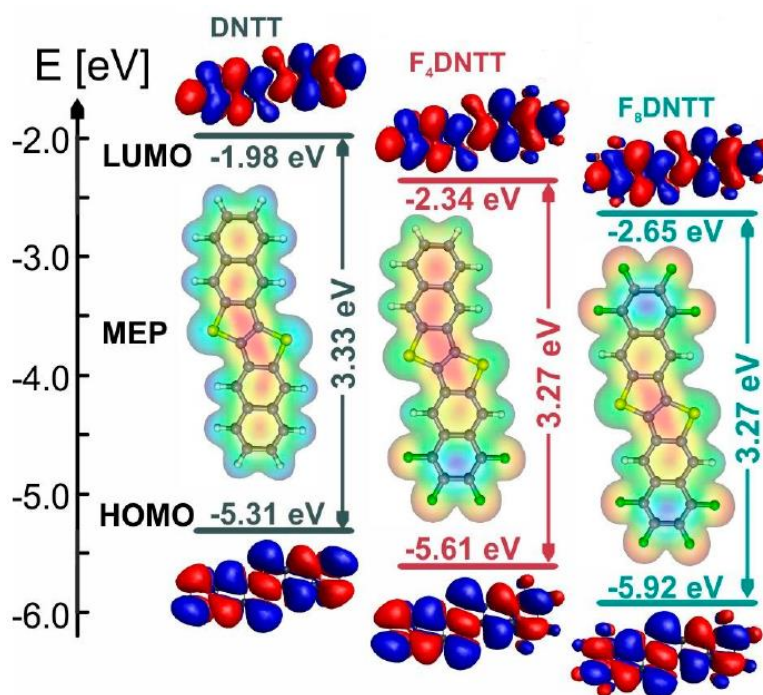


Abbildung 35: DFT-berechnete Geometrie und energetische Lage der HOMOs und LUMOs von DNTT **6**, F₄DNTT **95** und F₈DNTT **94** (B3LYP/6-311G(d,p) Level) und visualisierte MEPs.^[130]

Die berechneten HOMO-LUMO-Anregungsenergien stimmten qualitativ mit den experimentellen Werten überein. Dabei wurde beobachtet, dass durch die Fluorierung beide Grenzorbitale etwa im gleichen Maße energetisch abgesenkt werden, sodass die optische Bandlücke sich nur geringfügig ändert.^[130] Bei der Visualisierung der MEPs fällt auf, dass durch den elektronenziehenden Effekt

der Fluorsubstituenten im F₈DNTT **94** und F₄DNTT **95** eine hohe Elektronendichte (durch die rote Färbung angedeutet) am Rand der Moleküle vorliegt und das Zentrum der Moleküle, vorallem beim F₈DNTT **94**, eher elektronenarm ist (durch die blaue Färbung angedeutet).^[130] Damit konnte durch die partielle Fluorierung eine Inversion des elektrostatischen Potentials im Vergleich zu DNTT **6** erreicht werden.

Zuletzt sollten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe WITTE die Exzitonenbindungsenergien der partiell fluorierten DNTTs durch Vergleich der UV/Vis-Spektren in Lösung und im Festkörper bestimmt werden (vgl. Abschnitt 3.1.5). Dazu wurden Dünnschichten der DNTTs auf Quarz-Glas aufgedampft und spektroskopiert, um die Absorptionsbande der exzitonischen Anregung zu ermitteln (siehe Abbildung 36).

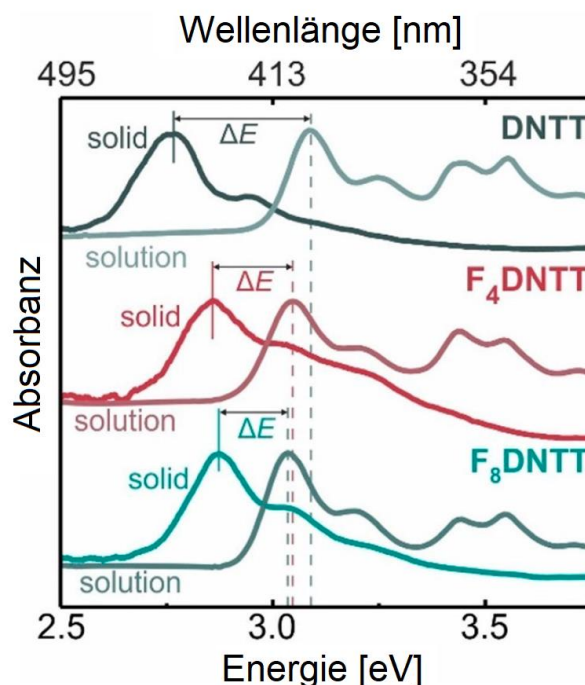


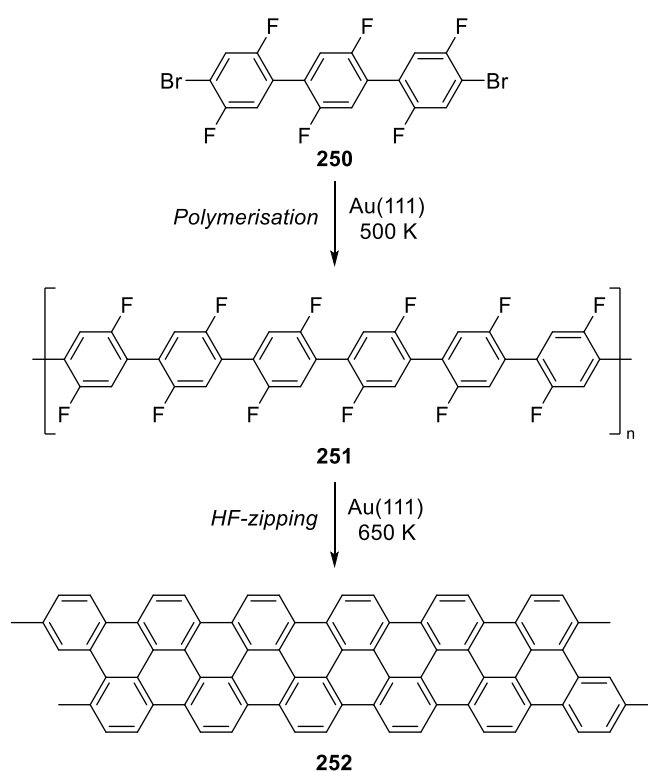
Abbildung 36: Vergleich der UV/Vis-Spektren von DNTT **6**, F₄DNTT **95** und F₈DNTT **94** in Lösung (Methylenchlorid) und im Festkörper.^[130]

Durch Differenzbildung von $\lambda_{\text{max}}(\text{Festkörper})$ und $\lambda_{\text{max}}(\text{Lösung})$ kann die Exzitonenbindungsenergie (E_{exzi}) berechnet werden. Der Vergleich der erhaltenen Werte für F₈DNTT **94** ($E_{\text{exzi}} = 160 \text{ meV}$) und F₄DNTT **95** ($E_{\text{exzi}} = 180 \text{ meV}$) mit unsubstituiertem DNTT **6** ($E_{\text{exzi}} = 330 \text{ meV}$) zeigt, dass eine partielle Fluorierung einen signifikanten Effekt auf die exzitonische Anregung hat.^[130] Dies legt die Vermutung nahe, dass, analog zu den unilateral fluorierten Acenen, eine abweichende Festkörperstruktur vorliegt. Jedoch konnten bis zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit noch keine Einkristalle der partiell fluorierten DNTTs für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, um diese Hypothese zu überprüfen.

3.3 Synthese partiell fluorierter Monomere für *on-surface*-Synthesen

3.3.1 Darstellung von F₆Terphenyl

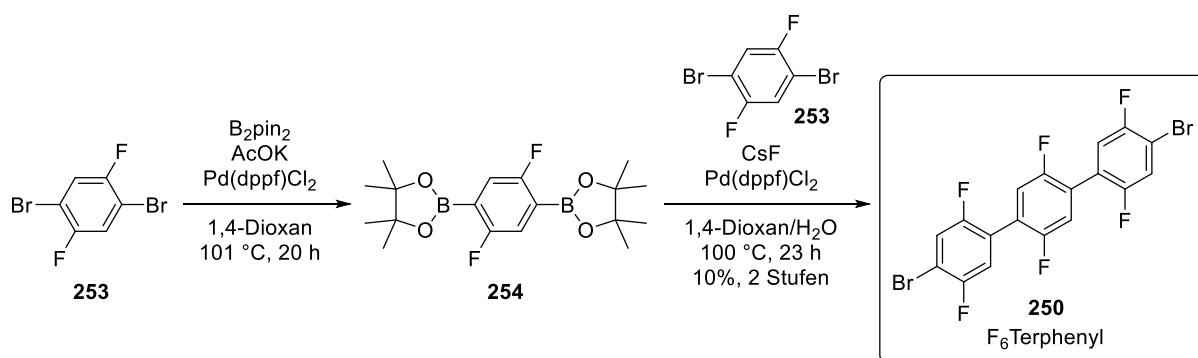
In einem weiteren Projekt sollten verschiedene teilfluorierte Monomere dargestellt werden, die in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe GOTTFRIED in *on-surface*-Synthesen zu planaren Kohlenstoffallotropen umgesetzt werden können. Zunächst sollte das F₆Terphenyl **250** in Lösung synthetisiert und anschließend auf eine Au(111)-Oberfläche aufgedampft werden. Durch lineare Polymerisation bei 500 K können Poly(2,5-difluor-*para*-phenylen) (PFPP) Ketten **251** erhalten werden, die bei Erhöhung der Temperatur auf 650 K mit benachbarten PFPP-Ketten durch HF-*zipping* ein Graphen-Gerüst **252** aufbauen (siehe Schema 111).



Schema 111: Geplante *on-surface*-Synthese von Graphen **252**.

Die Darstellung von F₆Terphenyl **250** sollte in Anlehnung an eine ähnliche Synthese^[149] von BRÄSE *et al.* durchgeführt werden. Dazu wurde zunächst Dibromdifluorbenzol **253** in einer Palladium-katalysierten MIYAUURA-Borylierung in den Bispinakolboronsäureester **254** überführt. Da es bei der säulenchromatographischen Isolierung an Kieselgel oder Aluminiumoxid zu Zersetzung kam, wurde **254** ohne weitere Aufarbeitung in der nächsten Stufe eingesetzt. Dabei handelte es sich um eine SUZUKI-Kreuzkupplung mit dem in der ersten Stufe schon verwendeten Dibromdifluorbenzol **253**. Um die Bildung von länger-kettigen Oligomeren oder sogar Polymeren zu vermeiden, wurde analog zur Literatur^[149] ein Überschuss (5 Äquivalente) der

Dibrombenzolkomponente eingesetzt. Trotzdem konnten unter diesen Bedingungen nur 10% des erwünschten F₆Terphenyls **250** erhalten werden (siehe Schema 112).^[150] Da jedoch das Startmaterial der Sequenz im Multigramm-Maßstab zur Verfügung stand und für die *on-surface*-Synthese nur wenig Substanz benötigt wurde, reichte die geringe Ausbeute aus um fortzufahren.



Schema 112: Zweistufige Synthese des monomeren F₆Terphenyls **250**.

Mit dem F₆Terphenyl **250** als Monomer in der Hand konnte nun die *on-surface*-Synthese in der Arbeitsgruppe GOTTFRIED untersucht werden. Die Arbeiten wurden dabei maßgeblich von Dr. QITANG FAN durchgeführt.^[150] Der Fortschritt der *on-surface*-Synthese wurde mittels STM verfolgt und ist in Abbildung 37 dargestellt. Zunächst wurde das monomere F₆Terphenyl **250** bei 300 K auf eine Au(111)-Oberfläche aufgedampft (**A**). Durch Erhitzen der Gold-Oberfläche auf 500 K wurde die Polymerisation zu PFPP-Ketten **251** initiiert. Dabei wurde eine alternierende Verkippung der FPP-Untereinheiten beobachtet, sowie eine parallele Ausrichtung der benachbarten PFPP-Ketten (**B**). Durch Erhöhung der Temperatur auf 650 K wird schließlich das HF-*zipping* eingeleitet, wodurch benachbarte PFPP-Ketten lateral verknüpft und planarisiert werden. Dabei konnte die erwartete Bildung von Graphen **252** beobachtet werden (**C**), jedoch wurden auch Regionen mit einem anderen Allotrop detektiert. Dieses zeichnete sich durch alternierende Vier-, Sechs- und Achtringe aus (**D**) und kann als Biphenylenband **255** („*biphenylene ribbon*“, BPR) definiert werden, dessen *on-surface*-Synthese bisher unbekannt war.^[151] Durch Erhitzen auf bis zu 700 K konnte ein BPR erhalten werden, das eine Breite von 21 Kohlenstoffatomen aufweist und durch nc-AFM scharf abgebildet werden konnte (**E**).^[150]

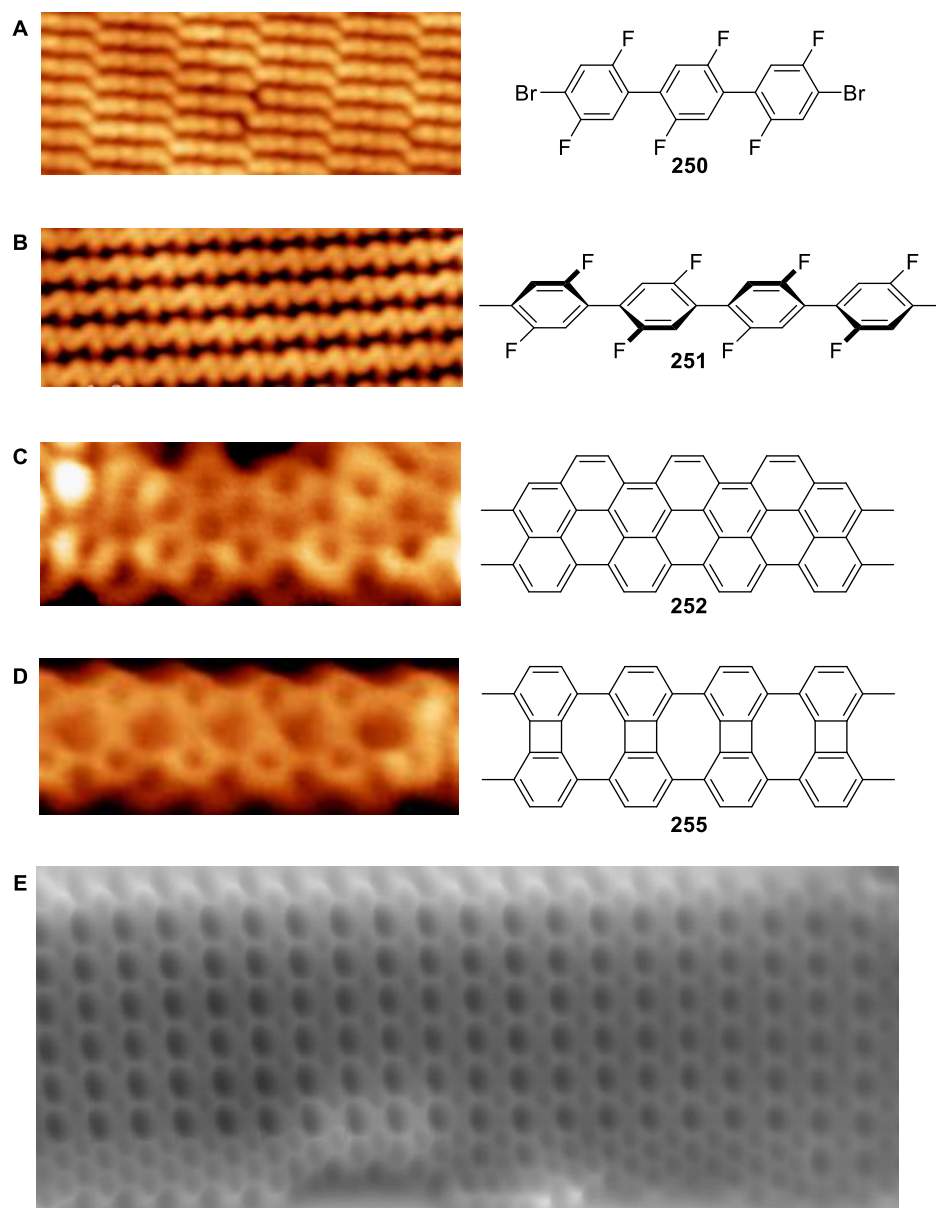
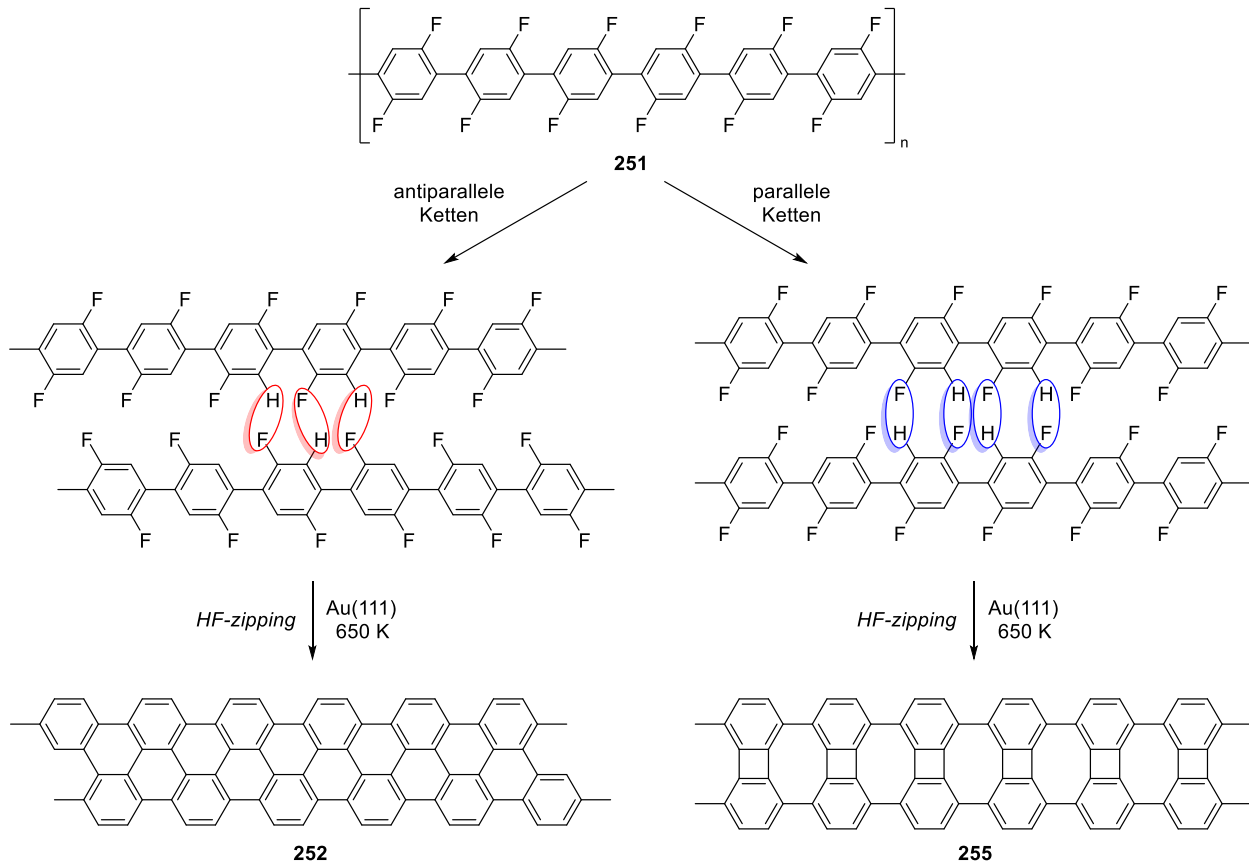


Abbildung 37: Durch STM und nc-AFM überwachter Fortschritt der on-surface-Synthese von Graphen **252** und BPR **255** auf Au(111), ausgehend von monomeren F₆Terphenyl **250**.^[150]

Eine mögliche Erklärung der Bildung zwei verschiedener Allotrope beim HF-*zipping* ist in Schema 113 dargestellt. Nach der linearen Polymerisation von F₆Terphenyl **250** können zwei benachbarte PFPP-Ketten entweder parallel oder antiparallel zueinander verlaufen, was auch als 2D-Chiralität bezeichnet wird.^[150] Bei einer antiparallelen Ausrichtung kommt es beim HF-*zipping* zum Aufbau einer Graphen-Schicht **252**, was durch den Aufbau eines Sechsrings durch die gegenüberliegenden H- und F-Substituenten rationalisiert werden kann (siehe Schema 113, linke Seite). Bei einem parallelen Verlauf zweier Ketten kommen die benachbarten H- und F-Substituenten so zur Deckung, dass ein selektiver Aufbau von Vier- bzw. Achtringen und damit eines BPRs **255** stattfindet (siehe Schema 113, rechte Seite).^[150] Statistische Analysen ergaben,

dass die Bildung von BPRs gegenüber von Graphen mit einem Verhältnis von $(2.4 \pm 0.3) : 1$ leicht bevorzugt ist.^[150]



Schema 113: Möglicher Mechanismus zum Aufbau zwei verschiedener Allotrope beim HF-zipping.

Nun wurden die Bandlücken zwischen Valenz- und Leitungsband von BPRs mit unterschiedlicher Breite (Anzahl der Kohlenstoffatome N_a) mittels Rastertunnelspektroskopie („*scanning tunneling spectroscopy*“, STS) und DFT-Rechnungen untersucht und mit literaturbekannten Werten^[152,153] für Graphen-Nanobänder („*armchair-edged graphene nanoribbons*“, AGNRs) verglichen.^[150] Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 38 zusammengefasst. Obwohl die experimentellen Werte für die Bandlücken durchgehend größer sind als die berechneten, kann dennoch der erwartete Trend beobachtet werden, dass die Bandlücke mit zunehmender Breite der BPRs abnimmt. Bemerkenswerter Weise schließt sich die Bandlücke ab einer Breite von ca. 18-21 Kohlenstoffatomen, sodass das erzeugte 21-BPR einen metallischen Charakter aufweist.^[150] Dies steht im Kontrast zu entsprechenden AGNRs, die bei gleicher Breite noch eine Bandlücke zwischen 0.5 eV und 1.0 eV aufweisen.

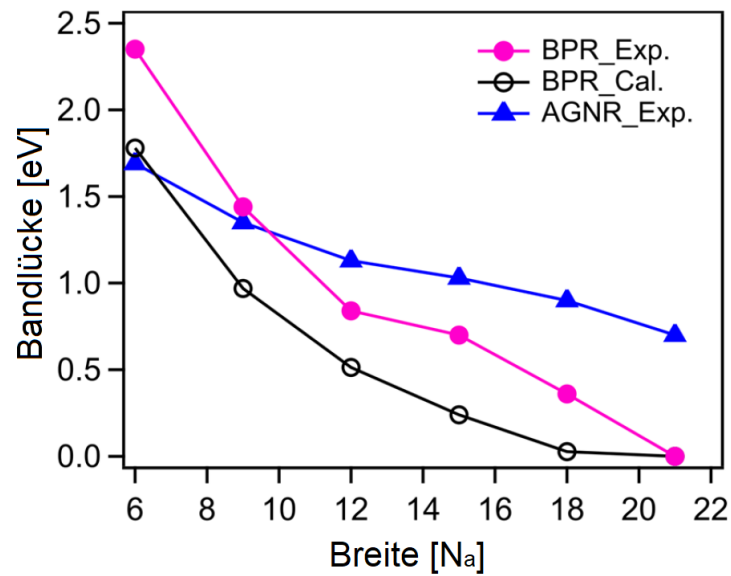
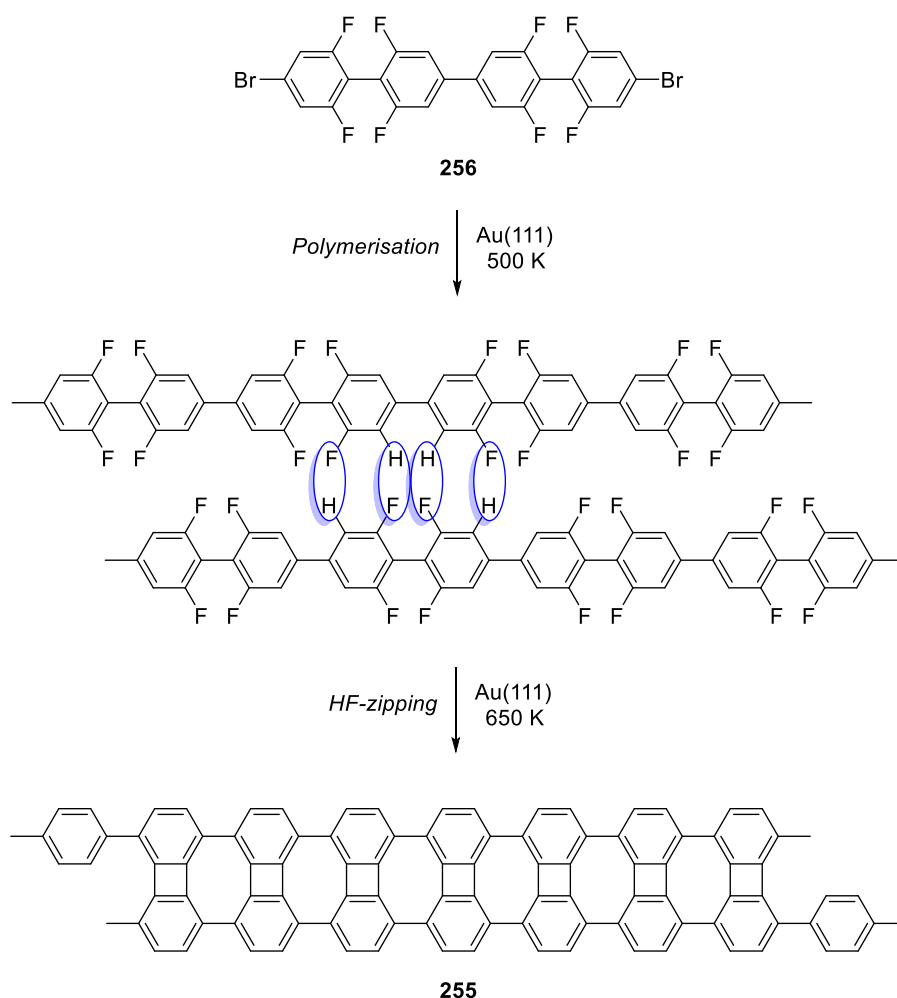


Abbildung 38: Berechnete (schwarze Kurve) und experimentelle Bandlücken der BPRs (magenta Kurve) und AGNRs (blaue Kurve) in Abhängigkeit ihrer Breite.^[150]

Trotz dieser interessanten Eigenschaften verbleibt die Herausforderung die BPRs selektiv zu synthetisieren. Dazu sollte im Folgenden ein neuer Ansatz untersucht werden, der dieses Problem bei der *on-surface*-Synthese adressiert.

3.3.2 Darstellung von F₈Quaterphenyl

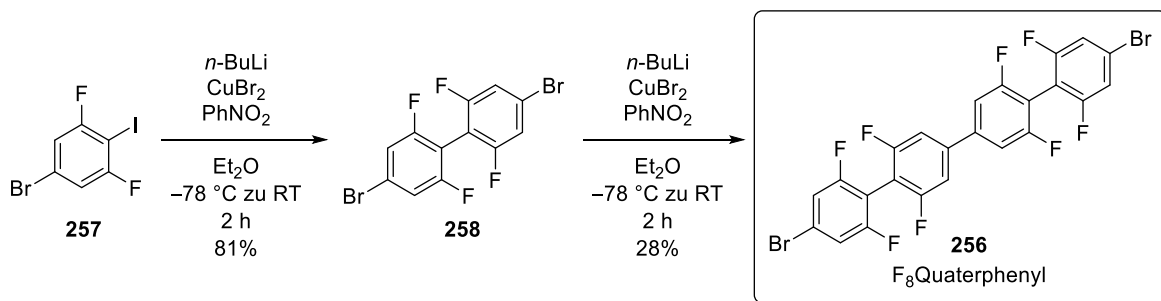
Zur selektiven Bildung von BPRs beim HF-*zippering* wurde ein neues Monomer entworfen, bei dem aufgrund von Achsensymmetrie keine 2D-Chiralität auftritt. Ein entsprechender Kandidat wäre das F₈Quaterphenyl **256**, bei dem die benachbarten Ketten nach der linearen Polymerisation so zur Deckung kommen, dass beim HF-*zippering* gezielt Vier- bzw. Achtringe aufgebaut werden sollten (siehe Schema 114).



Schema 114: Geplante on-surface-Synthese von BPR **255** ausgehend von monomerem F₈Quaterphenyl **256**.

Im ersten Schritt sollte das Iodbenzol **257** in einer literaturbekannten Homokupplung^[154] nach HARTMANN *et al.* zum Biphenyl **258** umgesetzt werden. Zunächst wurde mit *n*-Butyllithium selektiv lithiiert, dann auf Kupfer transmetalliert und schließlich durch Zugabe von Nitrobenzol die Homokupplung initiiert (siehe Schema 115). Auf diese Weise konnte das Biphenyl **258** in 81% Ausbeute sauber isoliert werden. Zur Darstellung des F₈Quaterphenyls **256** lag es nahe, das Biphenyl **258** noch einmal denselben Bedingungen zur Homokupplung zu unterwerfen. Tatsächlich konnte das F₈Quaterphenyl **256** so dargestellt werden, jedoch lediglich in 28% Ausbeute. Diese kann vor allem durch die geringe Löslichkeit von **256** erklärt werden, welche die

säulenchromatographische Reinigung erschwerte. Außerdem wies das F₈Quaterphenyl **256** einen ähnlichen Retentionsfaktor wie das Nitrobenzol auf, sodass zur sauberen Isolierung mehrere Säulenchromatographien durchgeführt werden mussten.

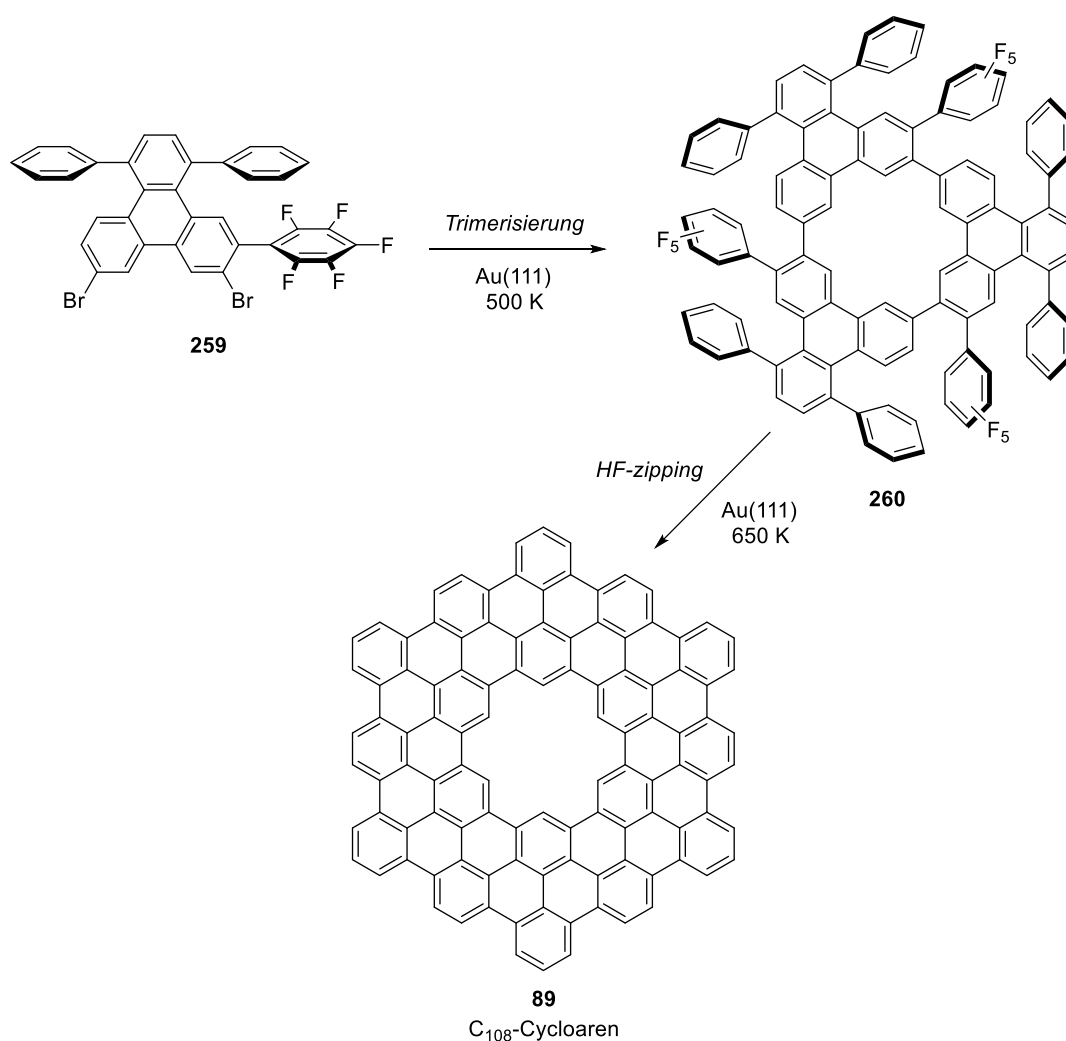


Schema 115: Zweistufige Synthese von F₈Quaterphenyl **256**.

Nun kann die *on-surface*-Synthese von BPRs ausgehend von F₈Quaterphenyl **256** als Monomer untersucht werden. Die Ergebnisse standen jedoch zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit noch nicht fest.

3.3.3 Darstellung von F₅Triphenylen

In einem weiteren Projekt sollte ein partiell fluoriertes Monomer für die *on-surface*-Synthese von Cycloarenen dargestellt werden. GOTTFRIED *et al.* konnten in früheren Arbeiten zeigen, dass ein C₁₀₈-Graphenring **89** ausgehend von einem passend funktionalisierten Triphenylen-Monomer auf einer Gold-Oberfläche synthetisiert und charakterisiert werden kann (siehe Abschnitt 1.5).^[95] Dabei traten jedoch Selektivitätsprobleme bei der ULLMANN-Kupplung des Monomers auf, sowie unvollständige Planarisierung während der finalen Cyclodehydrierung, die zu verschiedenen unerwünschten Nebenprodukten führten. Daher wurde ein modifiziertes F₅Triphenylen-Monomer **259** entworfen, bei dem einer der Aryl-Substituenten perfluoriert vorliegt (siehe Schema 116).

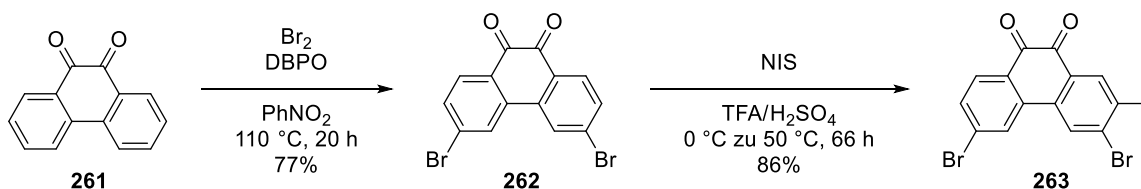


Schema 116: Geplante *on-surface*-Synthese des C₁₀₈-Cycloarens **89** ausgehend von F₅Triphenylen **259**.

Bei der *on-surface*-Synthese auf Au(111) sollte bei 500 K zunächst die Bildung des Trimers **260** stattfinden und anschließend durch Erhitzen auf 650 K das HF-*zipping* initiiert werden. Dabei kann

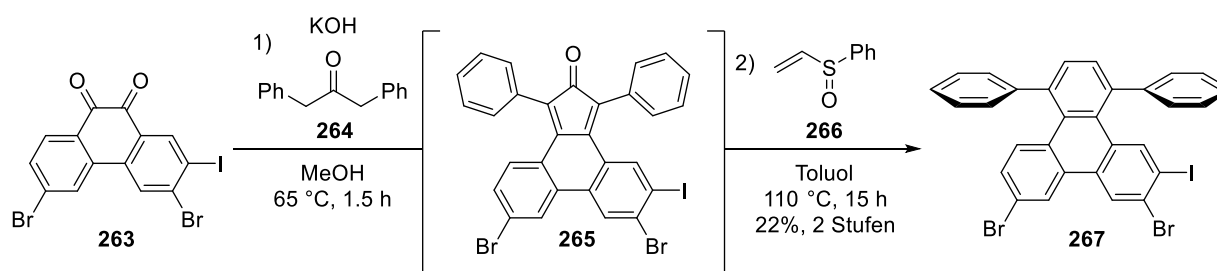
untersucht werden, ob die Planarisierung zum C₁₀₈-Cycloaren **89** im Vergleich zur Cyclodehydrierung selektiv und quantitativ abläuft.

Die Synthese des Monomers beginnt mit der literaturbekannten Bromierung von Phenanthrendion **261**.^[95,155–157] Das Dibromid **262** konnte anschließend entsprechend der Synthese^[95] von GOTTFRIED *et al.* mit einem Äquivalent *N*-Iodsuccinimid selektiv monoiodiert werden (siehe Schema 117).



Schema 117: Sukzessive Bromierung und Monoiodierung von Phenanthrendion **261**.

Zum Aufbau des Triphenylen-Grundgerüsts wurde das iodierte Phenanthrendion **263** zunächst in einer doppelten Aldol-Kondensation mit Diphenylaceton (**264**) in das Cyclopentadienon **265** überführt.^[95,158] Dieses wurde anschließend nach einer Prozedur von JENNY *et al.* mit Phenylvinylsulfoxid (**266**) umgesetzt.^[158] Dabei findet eine DIELS-ALDER-Cycloaddition mit anschließender Cycloreversion unter Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid statt. Das Triphenylen **267** konnte in 22% Ausbeute über zwei Stufen erhalten werden (siehe Schema 118). Die Löslichkeit von **267** war dabei hoch genug, um eine Säulenchromatographie durchzuführen.

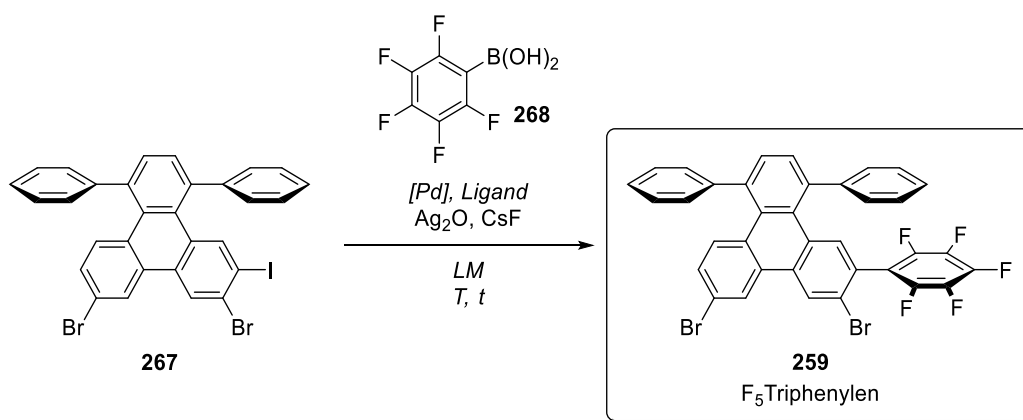


Schema 118: Aldolkondensation und Aufbau des Triphenylengerüsts.

Im letzten Schritt der Synthese sollte eine SUZUKI-Kupplung mit Pentafluorphenyl-boronsäure **268** durchgeführt werden. Da diese Boronsäure in Kreuzkupplungen aufgrund der elektronisch gehemmten Transmetallierung besonders unreaktiv ist, wurden verschiedene Bedingungen nach SAKAI *et al.* getestet, die sich speziell mit dieser Thematik beschäftigen.^[159] Die Ergebnisse der Optimierung sind in Tabelle 11 zusammengefasst. In beiden Ansätzen wurden Silber(I)oxid und Cäsiumfluorid als Additive zugegeben und nur ein Äquivalent der Boronsäure **268** eingesetzt, um Mehrfachkupplungen zu vermeiden. Zunächst wurde Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) als Katalysator mit Tri-*tert*-butylphosphin als Ligand in Dimethylformamid eingesetzt (Eintrag 1).

Unter diesen Bedingungen konnte jedoch lediglich ein Produktgemisch mit mehreren Fluor-Spezies isoliert werden, was auf eine geringe Regioselektivität der Kupplung zurückzuführen ist. Bei Verwendung von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 1,2-Dimethoxyethan konnte das gewünschte F₅Triphenylen **259** nach 24 h Reaktionszeit in 46% Ausbeute erhalten werden (Eintrag 2). Die geringe Ausbeute kann durch einen unvollständigen Umsatz des Startmaterials sowie eine schwierige säulenchromatographische Isolierung aufgrund ähnlicher Retentionsfaktoren von Edukt und Produkt erklärt werden.

Tabelle 11: Optimierung der SUZUKI-Kupplung mit Pentafluorphenylboronsäure **268**.



Eintrag	Katalysator	Ligand	LM	T [°C]	t [h]	Ausbeute
1	Pd ₂ (dba) ₃	P(<i>t</i> -Bu) ₃	DMF	100	21	-
2	Pd(PPh ₃) ₄	-	DME	70	24	46%

Mit dem F₅Triphenylen **259** in der Hand kann dessen Tauglichkeit als Monomer in der *on-surface*-Synthese von Cycloarenen untersucht werden, jedoch standen die Ergebnisse zum Zeitpunkt des Verfassens dieser Arbeit noch nicht fest.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten verschiedene partiell fluoriierte Acene dargestellt werden (siehe Abbildung 39). Anhand der Synthese von F₆PEN **90** konnte ein synthetischer Zugang zu unilateral funktionalisierten Pentacenen etabliert werden, in dem der zentrale Ring schrittweise in komplementären Kupplungsreaktionen aufgebaut wird. Diese Strategie konnte erfolgreich auf andere Acene übertragen werden, wie zum Beispiel die Tetracene F₅TET **91** und F₃TET **92**. Ebenfalls konnte eine neuartige Synthese von F₂PEN **93** mit Fluorsubstituenten in 6,13-Position realisiert werden, die auf sukzessiven FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungen und einer *ortho*-Lithiierung von 1,4-Difluoranthracen **163** beruht. Anschließend wurden die optoelektronischen Eigenschaften und im Falle von F₆PEN **90** und F₅TET **91** auch die Festkörperstruktur der neuen Acene in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe WITTE untersucht.

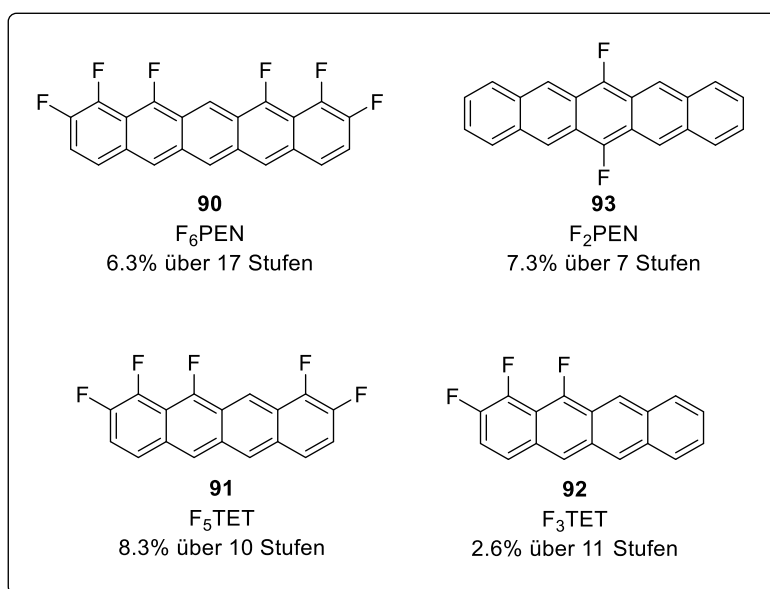
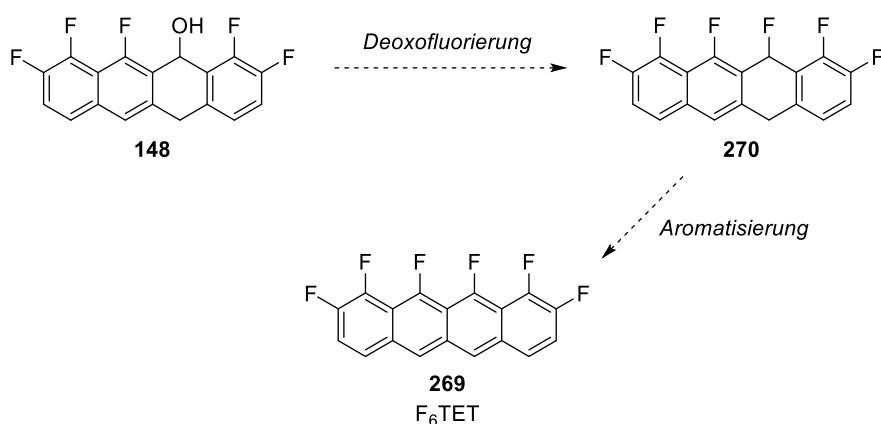


Abbildung 39: Erfolgreich synthetisierte partiell fluoriierte Acene.

In weiterführenden Arbeiten im Bereich der Acene könnte die Synthese des vollständig unilateral fluorierten F₆TETs **269** untersucht werden. Dazu könnte der aus der F₅TET-Synthese bekannte Alkohol **148** in einer Deoxofluorierung zum entsprechenden Benzylfluorid **270** umgesetzt werden, das in der letzten Stufe zum F₆TET **269** aromatisiert wird (siehe Schema 119). Diese Sequenz könnte auch auf die entsprechende Alkohol-Vorstufe **160** des F₃TETs angewendet werden. Dadurch könnte eine Bibliothek an unilateral fluorierten Tetracenen mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad aufgebaut und deren optoelektronische Eigenschaften und Festkörperstrukturen miteinander verglichen werden.



Schema 119: Mögliche Syntheseroute zum vollständig unilateral fluorierten F₆TET **269**.

Die im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierten partiell fluorierten DNTTs sind in Abbildung 40 dargestellt. Anhand der Synthese des F₈DNTTs **94** konnte eine neue Strategie zur regioselektiven Einführung des Thiomethylethers durch eine *ortho*-Borylierungs/Deborothiomethylierungs-Sequenz etabliert werden. Darauf aufbauend konnte F₄DNTT **95** dargestellt werden, bei dem das unsymmetrische Substitutionsmuster durch eine WITTIG-Reaktion realisiert werden konnte. In der Synthese des *Push-Pull*-DNTTs **96** konnte die Thio-STILLE-Reaktion als valide Alternative für die Einführung des Thiomethylethers beschrieben werden. Anschließend wurden optoelektronische Eigenschaften der neu synthetisierten partiell fluorierten DNTTs in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe WITTE untersucht und mit literaturbekannten Derivaten verglichen.

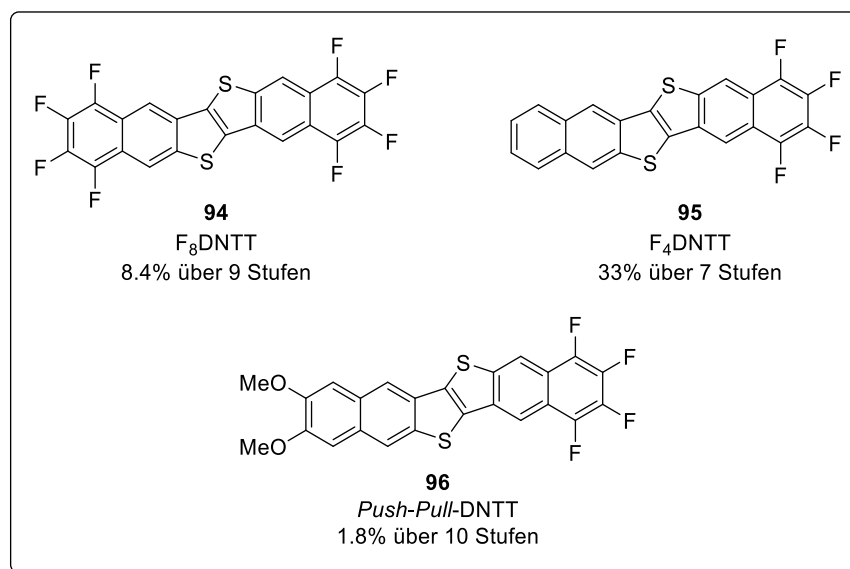
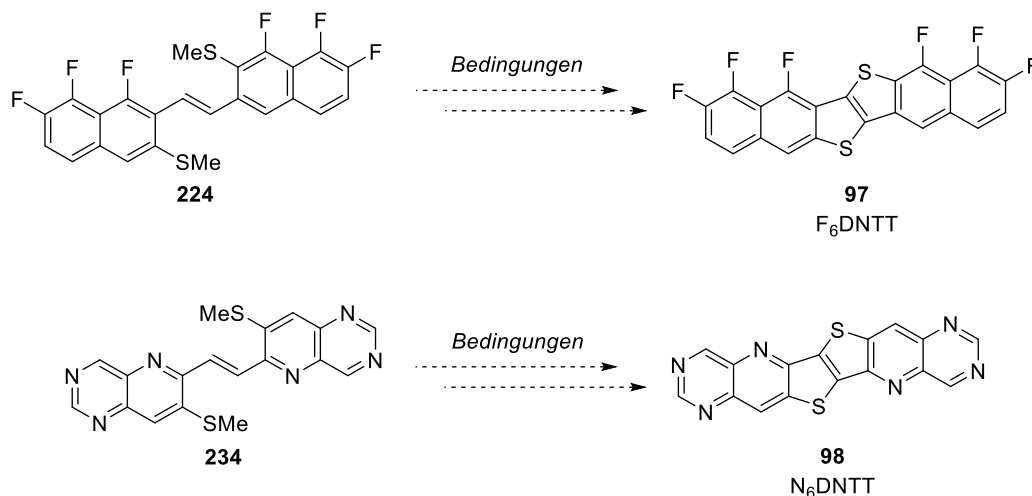


Abbildung 40: Erfolgreich synthetisierte partiell fluorierte DNTTs.

Im Folgenden könnten weitere Bedingungen untersucht werden, um die schon dargestellten olefinischen Vorläufer **224** und **234** in die entsprechenden DNTTs zu überführen (siehe Schema 120). Dabei könnte zum Beispiel analog zur F₈DNTT-Synthese getestet werden, ob

zunächst nur einer der Thiophen-Ringe geschlossen werden kann, um den zweiten anschließend nach Oxidation zum Sulfoxid in einer Thio-FRIEDEL-CRAFTS Reaktion aufzubauen.

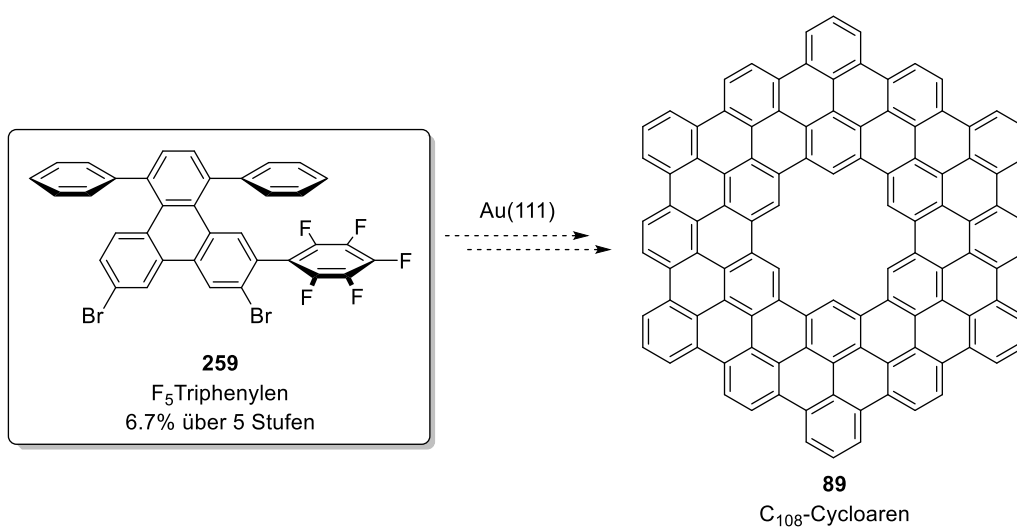
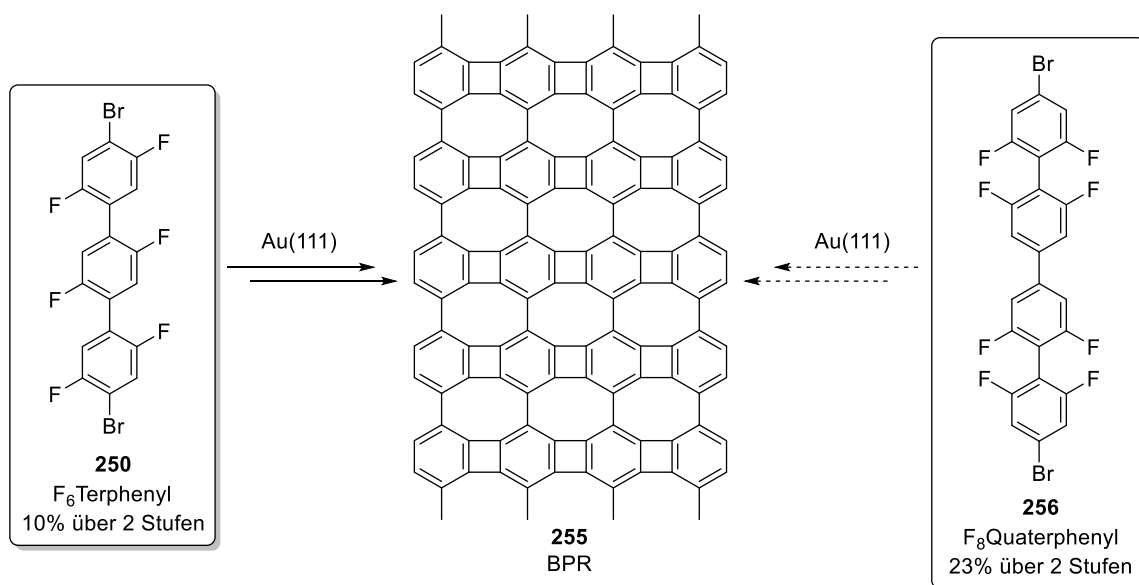


Schema 120: Mögliche Umsetzung der olefinischen Vorläufer zu den angestrebten DNTTs **97** und **98**.

Die Ergebnisse dieser Arbeit im Bereich der partiell fluorierten Monomere für *on-surface*-Synthesen sind in Schema 121 zusammengefasst. Das F₆Terphenyl **250** konnte in einer zweistufigen Synthese erfolgreich dargestellt werden. Dieses Monomer wurde anschließend in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe GOTTFRIED auf eine Gold-Oberfläche aufgedampft. Dort konnte temperaturabhängig zunächst eine lineare Polymerisation eingeleitet und anschließend die entstandenen Ketten durch HF-*zippering* zu zweidimensionalen Kohlenstoffallotropen verknüpft werden. Dabei wurde beobachtet, dass sich verschiedene Strukturen ausbilden, je nachdem ob die benachbarten Ketten parallel oder antiparallel verlaufen. Bei antiparalleler Ausrichtung der Ketten entstand ein hexagonales Graphen-Band, während bei paralleler Ausrichtung ein neuartiges Biphenylen-Band **255** mit Vier-, Sechs- und Achtringen beobachtet wurde.

Anschließend konnte das F₈Quaterphenyl **256** in einer zweistufigen Sequenz dargestellt werden. Da dieses Monomer eine Achsensymmetrie aufweist, sollten die benachbarten Ketten nach linearer Polymerisation auf einer Gold-Oberfläche beim HF-*zippering* selektiv zum gewünschten Biphenylen-Band **255** abreagieren.

Zuletzt konnte das F₅Triphenylen **259** in einer fünfstufigen Synthese dargestellt werden. Auch dieses könnte auf eine Goldoberfläche aufgedampft werden und dort zunächst trimerisiert werden. Durch Einleitung von HF-*zippering* sollte dann eine Planarisierung zum C₁₀₈-Cycloaren **89** stattfinden. Dabei kann untersucht werden, ob die Trimerisierung und die Planarisierung im Vergleich zu literaturbekannten Derivaten selektiv und vollständig ablaufen.



Schema 121: Erfolgreich synthetisierte partiell fluorierte Monomere für on-surface-Synthesen.

5. Summary and Outlook

In the course of this work, various partially fluorinated acenes could be prepared (see Figure 1). Based on the synthesis of F₆PEN **90**, a synthetic access to unilaterally functionalized pentacenes could be established, in which the central ring is built up step by step in complementary coupling reactions. This strategy could be successfully transferred to other acenes, such as the tetracenes F₅TET **91** and F₃TET **92**. A novel synthesis of F₂PEN **93** with fluorine substituents in the 6,13-position based on successive FRIEDEL-CRAFTS acylations and an *ortho*-lithiation of 1,4-difluoroanthracene **163** could be realized. Then, the optoelectronic properties and, in the case of F₆PEN **90** and F₅TET **91**, also the solid-state structure of the new acenes were investigated in cooperation with the WITTE group.

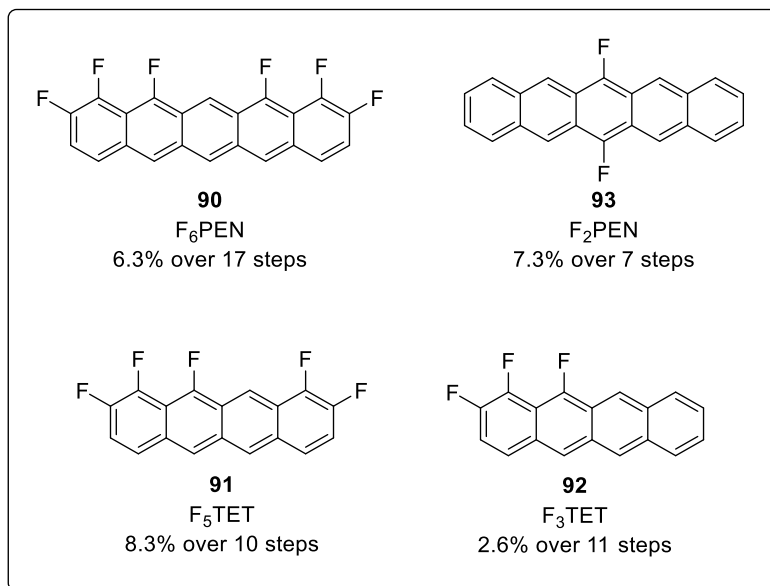
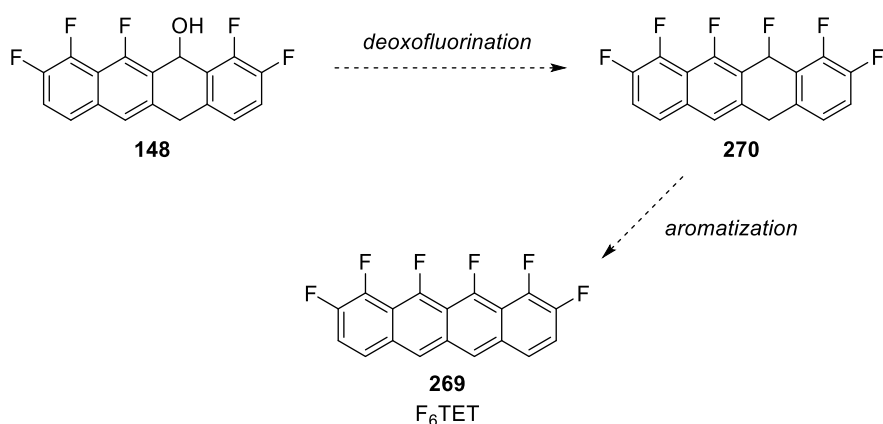


Figure 1: Successfully synthesized partially fluorinated acenes.

In further works in the field of acenes, the synthesis of the completely unilaterally fluorinated F₆TET **269** could be investigated. For this purpose, the alcohol **148** known from the F₅TET-synthesis could be converted *via* a deoxofluorination to the corresponding benzyl fluoride **270**, which is aromatized in the last stage to the final tetracene **269** (see Scheme 1). This sequence could also be applied to the corresponding alcohol precursor **160** of the F₃TET. This way a library of unilaterally fluorinated tetracenes with different degrees of fluorination could be generated and their optoelectronic properties and solid-state structures could be compared.



Scheme 1: Possible synthetic route to the unilaterally fluorinated F₆TET **269**.

The newly synthesized partially fluorinated DNTTs in this thesis are shown in Figure 2. In the synthesis of F₈DNTT **94**, a new strategy for the regioselective introduction of the thiomethyl ether through an *ortho*-borylation/deborothiomethylation sequence could be established. Based on this, F₄DNTT **95** was synthesized, in which the non-symmetrical substitution pattern could be realized by a WITTIG reaction. In the synthesis of the *Push-Pull*-DNTT **96**, the thio-STILLE reaction could be described as a valid alternative for the introduction of the thiomethyl ether. Subsequently, the optoelectronic properties of the newly synthesized partially fluorinated DNTTs were investigated in collaboration with the WITTE group and compared with literature known derivatives.

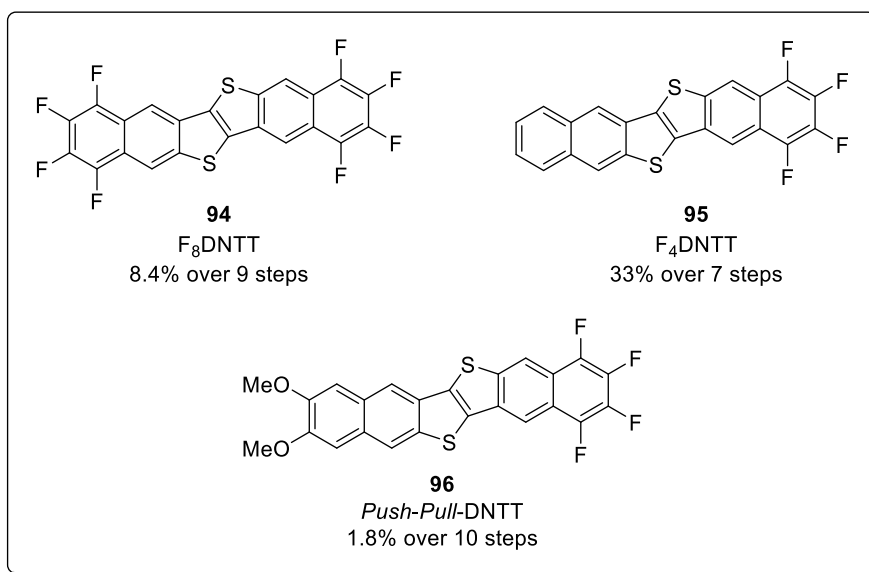
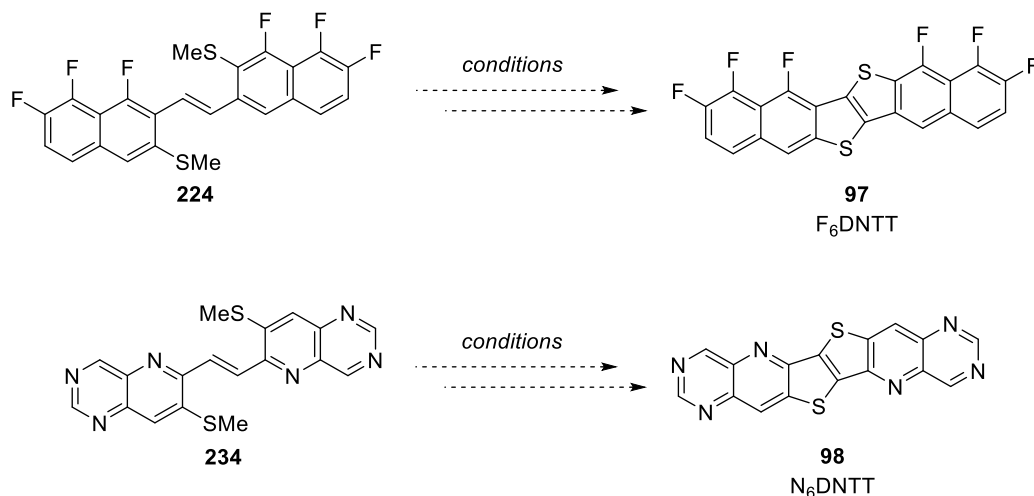


Figure 2: Successfully synthesized partially fluorinated DNTTs.

In the following, further conditions could be investigated in order to convert the available olefinic precursors **224** and **234** into the corresponding DNTTs (see Scheme 2). For example, analogous to the F₈DNTT-synthesis, it could be tested whether initially only one of the thiophene rings can be

closed in order to then form the second one, after oxidation to the sulfoxide, in a thio-FRIEDEL-CRAFTS reaction.

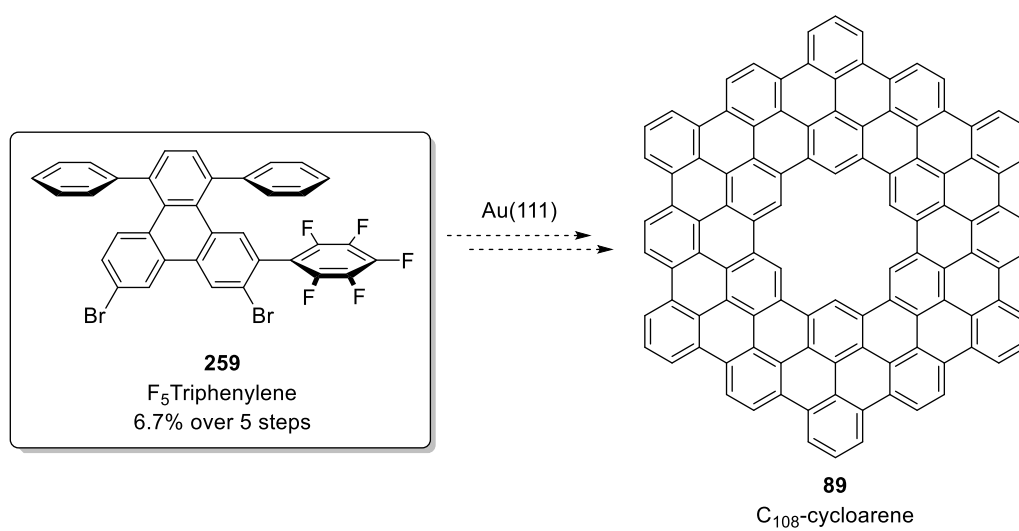
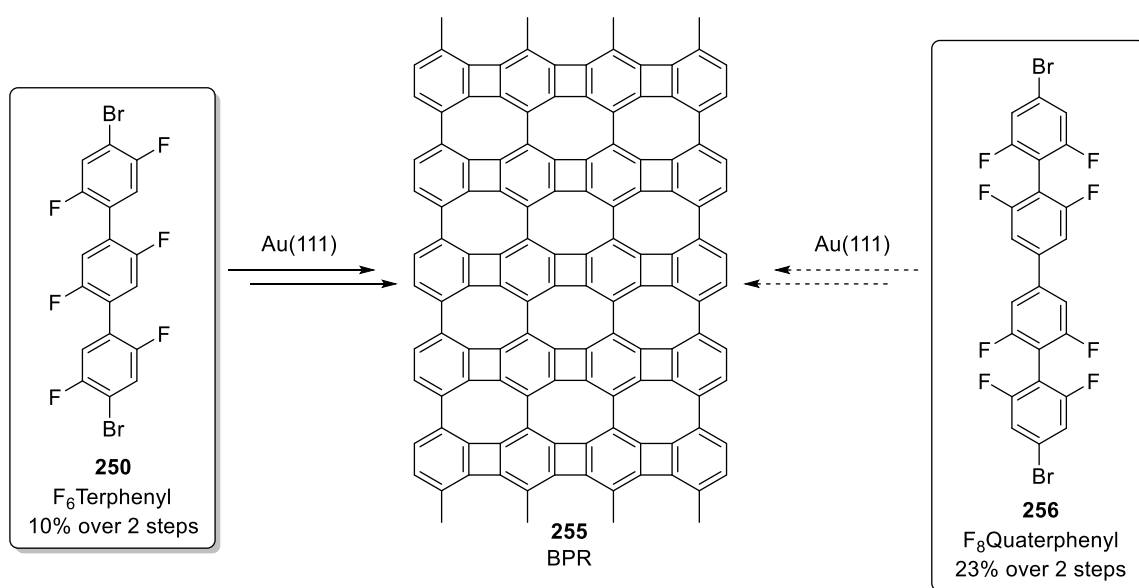


Scheme 2: Possible conversion of the olefinic precursors to the final DNTTs.

The results of this work in the field of partially fluorinated monomers for on-surface-syntheses are summarized in Scheme 3. The F₆Terphenyl **250** could be successfully prepared in a two-step synthesis. This monomer was then vapor-deposited onto a gold surface in cooperation with the GOTTFRIED group. Depending on the temperature, a linear polymerization could first be initiated and the resulting chains could then be linked to two-dimensional carbon allotropes by HF-zipping. It was observed that different structures develop, depending on whether the neighboring chains run parallel or antiparallel. When the chains were aligned in an antiparallel manner, a hexagonal graphene ribbon was formed, while a new biphenylene ribbon **255** with four-, six- and eight-membered rings was observed when the chains were aligned parallelly.

The F₈Quaterphenyl **256** was then prepared in a two-step sequence. Since this monomer has axial symmetry, the neighboring chains after linear polymerization on a gold surface should react selectively to form the desired biphenylene ribbon **255** during HF-zipping.

Finally, F₅Triphenylene **259** was prepared in a five-step synthesis. This could also be vapor-deposited onto a gold surface and initially trimerized. By initiating HF zipping, planarization to the C₁₀₈-cycloarene **89** should occur. It can be investigated whether the trimerization and planarization proceed selectively and quantitatively in comparison to literature known derivatives.



Scheme 3: Successfully synthesized partially fluorinated monomers for on-surface-syntheses.

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Hinweise

6.1.1 Materialien und Methoden

Reaktionen mit sauerstoff- oder hydrolyseempfindlichen Substanzen (oder bei tiefen Temperaturen durchgeführte), wurden in ausgeheizten SCHLENK-Apparaturen unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Dazu wurde eine Wechselhahnanlage mit einer Drehschiebervakuumpumpe (VACUUBRAND RZ 6, Enddruck ca. $2 \cdot 10^{-2}$ mbar) verwendet. Spritzen und Kanülen wurden vor Gebrauch mit Argon geflutet.

Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle kommerziell erhältlichen Reagenzien ohne weitere Reinigung eingesetzt. Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer von höher siedenden Verunreinigungen abdestilliert. Wasser wurde durch einen Ionenaustauscher gereinigt. Als Trocknungsmittel der organischen Phase nach wässrigen Aufarbeitungen wurde wasserfreies Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat verwendet. Lösungsmittel und Reagenzien für luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden vor dem Gebrauch folgendermaßen getrocknet:

Acetonitril wurde unter Rückfluss über Calciumhydrid erhitzt und anschließend unter Stickstoff destilliert und gelagert.

Diethylether wurde unter Rückfluss über Solvona[®] erhitzt und anschließend unter Stickstoff destilliert und gelagert.

N,N-Dimethylformamid wurde unter Rückfluss über Magnesiumsulfat erhitzt und anschließend unter Stickstoff destilliert und über 4 Å Molsieb gelagert.

Methanol wurde unter Rückfluss über Magnesium erhitzt und anschließend unter Stickstoff destilliert und gelagert.

Methylenchlorid wurde unter Rückfluss über Calciumhydrid erhitzt und anschließend unter Stickstoff destilliert und gelagert.

Tetrahydrofuran wurde unter Rückfluss über Solvona[®] und Benzophenon als Feuchtigkeits- und Sauerstoffindikator erhitzt und anschließend unter Stickstoff destilliert und gelagert.

Toluol wurde unter Rückfluss über Natrium erhitzt und anschließend unter Stickstoff destilliert und gelagert.

Triethylamin wurde unter Rückfluss über Calciumhydrid erhitzt und anschließend unter Stickstoff destilliert und über 4 Å Molsieb gelagert.

6.1.2 Chromatographie

Dünnschichtchromatographie: Es wurden DC-Fertigplatten Kieselgel 60 auf Glas mit Fluoreszenzindikator F₂₅₄ der Firma MERCK verwendet. Neben der Detektion der Fluoreszenzauslöschung mit einer UV-Lampe ($\lambda = 254$ nm) wurden die Chromatogramme durch Eintauchen in folgende Lösungen und anschließendes Erwärmen mit einem Heißluftfön angefärbt: *Kaliumpermanganat-Tauchlösung:* 3.00 g Kaliumpermanganat, 20.0 g Natriumcarbonat, 240 mL Wasser und ein Plätzchen Natriumhydroxid.

Cer(IV)sulfat/Molybdätophosphorsäure-Tauchlösung: 10.0 g Ammoniummolybdat-Hexahydrat, 0.40 g Cer(IV)sulfat, 10 mL konz. Schwefelsäure und 90 mL Wasser.

Flashchromatographie: Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (Korngröße 40-63 μm) der Firma MACHEREY-NAGEL verwendet. Dieses wurde mit dem jeweiligen Laufmittel aufgeschlämmt und als Suspension in die Säule gefüllt. Unter Druck wurde diese verdichtet und das Produkt, an Kieselgel adsorbiert, auf die Säule aufgetragen. Druck wurde mittels eines Stickstoffanschlusses mit Druckregler aufgebaut. Zum Adsorbieren des Produkts an Kieselgel wurde dieses zuvor in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, mit wenig Kieselgel versetzt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verwendete Eluent ist in der Versuchsbeschreibung angegeben, wobei die verwendeten Lösungsmittel vor Gebrauch am Rotationsverdampfer destilliert wurden.

6.1.3 Physikalische Daten

Kernresonanzspektroskopie: Die NMR-Spektren wurden an den Spektrometern AV-II 250 MHz, AV-II 300 MHz, AV-III HD 300 MHz, AV-III 500 MHz und AV-III HD 500 MHz der Firma BRUKER aufgenommen. Die Messung am AV-II 250 MHz und am AV-II 300 MHz erfolgte in Automation, während alle anderen Messungen durch die Mitarbeiter der NMR-Abteilung der Philipps-Universität Marburg durchgeführt wurden.

Als interner Standard diente das Restprotonensignal des verwendeten Lösungsmittels (**CDCl₃**: $\delta(^1\text{H}) = 7.26$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 77.16$ ppm; **CD₂Cl₂**: $\delta(^1\text{H}) = 5.32$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 53.84$ ppm; **C₂D₂Cl₄**: $\delta(^1\text{H}) = 5.98$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 73.78$ ppm; **C₆D₆**: $\delta(^1\text{H}) = 7.16$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 128.06$ ppm; **DMSO-*d*₆**: $\delta(^1\text{H}) = 2.50$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 39.52$ ppm; **Aceton-*d*₆**: $\delta(^1\text{H}) = 2.05$ ppm, $\delta(^{13}\text{C}) = 206.26$ ppm & 29.84 ppm; **Naphthalin-*d*₈**: $\delta(^1\text{H}) = 7.67$ ppm & 7.31 ppm). Die chemische Verschiebung δ ist relativ zu Tetramethylsilan in *parts per million* (ppm) angegeben und bezieht sich jeweils auf die Mitte eines Kopplungsmusters. Die Angaben zu den Signalformen sind phänomänologisch und beschreiben daher nicht die theoretisch erwartete Multiplizität. Sie werden wie folgt beschrieben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und quin = Quintett. Konnte keine Multiplizität

identifiziert werden, so wurde die chemische Verschiebung des Signals als Bereich (m = Multiplett) angegeben. Alle Kopplungskonstanten sind in Hertz (Hz) angegeben und beziehen sich auf H-H-, H-F-, C-P- und C-F-Kopplungen. Die Zuordnung der ^1H - und ^{13}C -Signale bei komplizierten Molekülen erfolgte mittels 2D-Experimenten (HSQC, HMBC) wobei die Standardpulssequenzen zum Einsatz kamen. Bei den ^{19}F -Spektren handelt es sich um protonenentkoppelte $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -Messungen, die auf CFCl_3 als externen Standard kalibriert wurden. ^{31}P -Spektren wurden auf H_3PO_4 und ^{11}B -Spektren auf $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ als externe Standards kalibriert.

Infrarotspektroskopie (FT-IR): Die IR-Spektren wurden in Reinsubstanz an einem FT-IR Spektrometer Alpha der Firma BRUKER gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden ist in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) angegeben. Die Intensitäten sind mit s (*strong*), m (*medium*) und w (*weak*) angegeben.

Hochauflösende Massenspektroskopie (HR-MS): Die *Electron Impact* (EI)-, Elektrospray-Ionisation (ESI)- und Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI)-Massenspektren wurden durch die Mitarbeiter der massenspektroskopischen Abteilung der Philipps-Universität Marburg an einem AccuTOF GCv der Firma JEOL sowie einem LTQ-FT Ultra der Firma THERMO FISHER SCIENTIFIC aufgenommen. Die Ionenmassen m/z sind in *u* angegeben.

UV/Vis-Spektroskopie: UV/Vis-Spektren in Lösung wurden mit einem Multiskan GO der Firma THERMO FISHER SCIENTIFIC aufgenommen. Dabei wurden Quartz-Küvetten (Teflon-Deckel, 10 mm Strahlengang, 3.5 mL) der Firma ALDRICH verwendet.

Schmelzpunkte: Schmelzpunkt-Messungen wurden an einem MP70 der Firma METTLER TOLEDO mit einseitig offenen Kapillaren durchgeführt.

Röntgenstrukturanalyse: Die Einkristall-Röntgendiffraktogramme wurden von der Abteilung für Kristallstrukturanalyse des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität an einem StadiVari-Diffraktometer der Firma STOE durchgeführt. Die Strukturen wurden von Dr. (RUS) S. Ivlev mit Hilfe des Programmpakets SHELXT und SHELXL gelöst.

6.1.4 Weitere Geräte

Mikrowellen-Reaktor: Mikrowellen-Reaktionen wurden in einer Discover SP der Firma CEM durchgeführt.

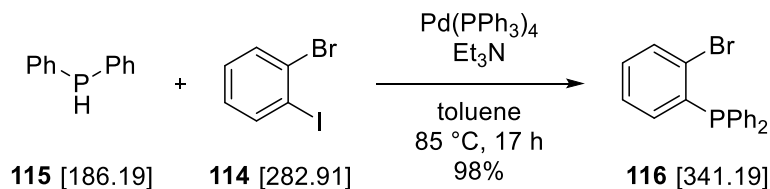
Zentrifuge: Suspensionen wurden in einer Heraeus Biofuge Pico der Firma THERMO FISHER SCIENTIFIC in EPPENDORF-Vials (2.0 mL) zentrifugiert.

6.1.5 Sprache

Der folgende Teil der Arbeit ist in englischer Sprache verfasst. Dadurch soll eine potentielle Publikation bisher unveröffentlichter Ergebnisse in den gängigen englischsprachigen Fachzeitschriften erleichtert werden.

6.2 Synthesis of Ligands and Reagents

6.2.1 (2-Bromophenyl)diphenylphosphine (**116**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
diphenylphosphine (115)	[186.19]	[1.07]	1.00	5.37	1.00	0.93
aryl iodide 114	[282.91]	[2.20]	1.01	5.43	1.54	0.70
Pd(PPh ₃) ₄	[1155.59]	-	0.005	0.03	0.03	-
Et ₃ N	[101.19]	[0.73]	1.25	6.71	0.68	0.93

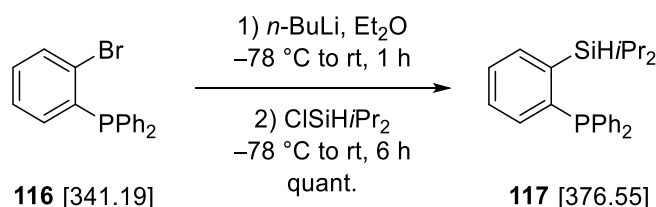
Diphenylphosphine (**115**, 0.93 mL, 5.37 mmol, 1.00 eq.), aryl iodide **114** (0.70 mL, 5.43 mmol, 1.01 eq.) and Et₃N (0.93 mL, 6.71 mmol, 1.25 eq.) were added to a solution of Pd(PPh₃)₄ (31 mg, 0.03 mmol, 0.5 mol%) in toluene (10 mL). The resulting mixture was stirred for 17 h at 85 °C before H₂O (40 mL) was added. The mixture was extracted with toluene (6 x 20 mL) and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was again dissolved in toluene (3 mL), filtered over a short pad of silica and rinsed with toluene. The solvent was removed under reduced pressure to give aryl phosphine **116** (1.79 g, 5.25 mmol, 98%) as colorless solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[105]

TLC: R_f = 0.67 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; δ = 7.62-7.58 (m, 1H, *H*_{ar}), 7.38-7.33 (m, 6H, 6 × *H*_{ar}), 7.32-7.36 (m, 4H, 4 × *H*_{ar}), 7.22-7.18 (m, 2H, 2 × *H*_{ar}), 6.78-6.74 (m, 1H, *H*_{ar}) ppm.

³¹P-NMR: 101 MHz, CDCl₃; δ = -5.69 (s, 1P, PPh₂) ppm.

6.2.2 (2-(Diisopropylsilyl)phenyl)diphenylphosphane (**117**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
aryl bromide 116	[341.19]	-	1.00	5.22	1.78	-
<i>n</i> -BuLi (2.5 M, <i>n</i> -hexane)	[64.05]	-	1.05	5.48	-	2.19
chlorodiisopropylsilane	[150.72]	[0.88]	1.05	5.48	0.83	0.98

n-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 2.19 mL, 5.48 mmol, 1.05 eq.) was added dropwise to a solution of aryl bromide **116** (1.78 g, 5.22 mmol, 1.00 eq.) in Et₂O (28 mL) at -78°C . The resulting solution was stirred at this temperature for 30 min and then for 30 min at rt. The mixture was cooled back to -78°C and chlorodiisopropylsilane (0.98 mL, 5.48 mmol, 1.05 eq.) was added dropwise over 5 min. The reaction was stirred at -78°C for 30 min and then for 5.5 h at rt. The suspension was filtered over a frit under argon and the precipitate was washed with toluene (2 x 5 mL). The solvent was removed under reduced pressure to obtain ligand **117** (1.97 g, 5.22 mmol, quant.) as colorless solid, which was stored under argon.

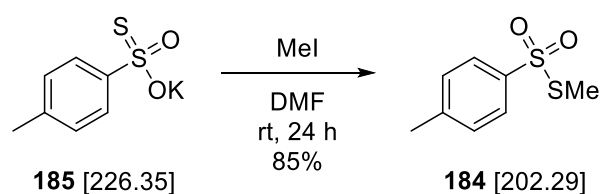
TLC: $R_f = 0.83$ (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; $\delta = 7.65\text{--}7.53$ (m, 1H, *H*_{ar}), 7.37–7.31 (m, 8H, 8 x *H*_{ar}), 7.30–7.26 (m, 4H, 4 x *H*_{ar}), 7.14–7.12 (m, 1H, *H*_{ar}), 4.29–4.26 (m, 1H, Si-*H*), 1.43–1.36 (m, 2H, 2 x Si-CH(CH₃)₂), 1.12 (d, $J = 7.4$ Hz, 6H, Si-CH(CH₃)₂), 0.90 (d, $J = 7.4$ Hz, 6H, Si-CH(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; $\delta = 143.9$ (d, $J = 10.5$ Hz, 1C, *C*_q), 143.6 (s, 1C, *C*_q), 143.2 (s, 1C, *C*_q), 138.0 (d, $J = 11.8$ Hz, 1C, *C*_q), 136.9 (d, $J = 14.8$ Hz, 1C, *C*_{ar}), 134.4 (s, 1C, *C*_{ar}), 133.8 (d, $J = 18.7$ Hz, 4C, 4 x *C*_{ar}), 129.4 (s, 1C, *C*_{ar}), 128.5 (s, 2C, 2 x *C*_{ar}), 128.5 (d, $J = 4.0$ Hz, 4C, 4 x *C*_{ar}), 128.1 (s, 1C, *C*_{ar}), 19.5 (s, 2C, Si-CH(CH₃)₂), 19.4 (s, 2C, Si-CH(CH₃)₂), 12.3 (s, 1C, Si-CH(CH₃)₂), 12.2 (s, 1C, Si-CH(CH₃)₂) ppm.

³¹P-NMR: 101 MHz, CDCl₃; $\delta = -9.09$ (s, 1P, PPh₂) ppm.

6.2.3 S-Methyl 4-methylbenzenesulfonothioate (TsSMe, **184**)



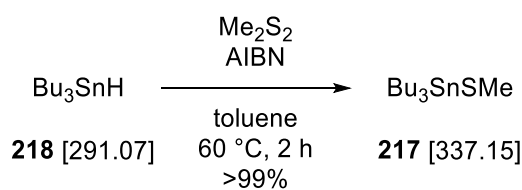
compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
thiosulfonate 185	[226.35]	-	1.00	13.3	3.00	-
methyl iodide	[141.94]	[2.28]	2.00	26.5	3.76	1.65

Methyl iodide (1.65 mL, 26.5 mmol, 2.00 eq.) was added to a solution of thiosulfonate **185** (3.00 g, 13.3 mmol, 1.00 eq.) in DMF (26 mL). The mixture was stirred at rt for 24 h before H₂O (100 mL) was added. The mixture was extracted with Et₂O (3 x 70 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aq. Na₂S₂O₃ (50 mL) and brine (30 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 10:1) to obtain TsSMe (**184**, 2.28 g, 11.3 mmol, 85%) as colorless solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[160]

TLC: R_f = 0.37 (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

¹H-NMR: 250 MHz, CDCl₃; δ = 7.81 (d, J = 8.3 Hz, 2H, 2 x $H_{ar.}$), 7.35 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 2 x $H_{ar.}$), 2.50 (s, 3H, *SMe*), 2.46 (s, 3H, *CH*₃) ppm.

6.2.4 Tributyl(methylthio)stannane (**217**)



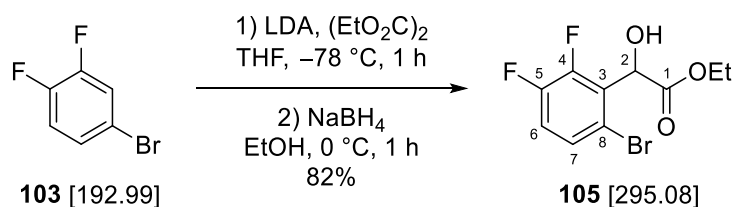
compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
tributylstannane (218)	[291.04]	[1.10]	1.00	3.78	1100	1.00
dimethyldisulfide	[94.19]	[1.06]	1.05	3.97	374	0.35
AIBN	[164.21]	-	0.01	0.04	6.2	-

A solution of tributylstannane (**218**, 1.00 mL, 3.78 mmol, 1.00 eq.), dimethyldisulfide (353 μ L, 3.97 mmol, 1.05 eq.) and AIBN (6.2 mg, 37.8 μ mol, 0.01 eq.) in toluene (2.0 mL) was stirred at 60 $^\circ$ C for 2 h, with a cannula in a septum-cap for pressure equalization. All volatile components were removed under reduced pressure to give thiostannane **217** (1.27 g, 3.77 mmol, >99%) as colorless oil, which was used without further purification. The analytical data were in agreement with the literature.^[139]

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; δ = 2.09 (s, 3H, *SMe*), 1.64-1.53 (m, 6H, 3 x *CH*₂), 1.41-1.29 (m, 6H, 3 x *CH*₂), 1.17-1.12 (m, 6H, 3 x *CH*₂), 0.91 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H, 3 x *CH*₃) ppm.

6.3 Synthesis of F₆PEN

6.3.1 Ethyl 2-(6-bromo-2,3-difluorophenyl)-2-hydroxyacetate (**105**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
benzene 103	[192.99]	[1.71]	1.00	44.2	8.53	5.00
DIPA	[101.19]	[0.72]	1.05	46.4	4.70	6.53
<i>n</i> -BuLi (1.6 M, <i>n</i> -hexane)	[64.05]	-	1.00	44.2	-	17.7
diethyl oxalate	[146.14]	[1.08]	1.01	44.7	6.53	6.04
NaBH ₄	[37.83]	-	1.01	44.7	1.69	-

n-BuLi (1.6 M in *n*-hexane, 17.7 mL, 44.2 mmol, 1.00 eq.) was added dropwise to a solution of *N,N*-diisopropylamine (6.53 mL, 46.4 mmol, 1.05 eq.) in THF (80 mL) at 0 °C. The resulting mixture was stirred for 15 min at 0 °C before it was cooled to –78 °C and a solution of benzene **103** (5.00 mL, 44.2 mmol, 1.00 eq.) in THF (25 mL) was added slowly. The mixture was stirred for 1 h at –78 °C before diethyl oxalate (6.04 mL, 44.7 mmol, 1.01 eq.) was added dropwise. The solution was stirred for another 15 min at –78 °C before EtOH (43 mL) was added followed by NaBH₄ (1.69 g, 44.7 mmol, 1.01 eq.). The mixture was warmed to 0 °C and stirred for 1 h. The reaction was quenched with sat. aq. NH₄Cl (100 mL) and then stirred for additional 15 min at rt. The mixture was extracted with EtOAc (3 × 100 mL), the combined organic layers were washed with brine (100 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 10:1 → 8:1) to give alcohol **105** (10.7 g, 36.3 mmol, 82%) as light yellow solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[101]

TLC: R_f = 0.30 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

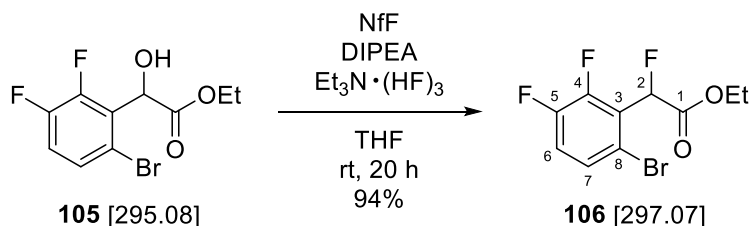
¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.35 (ddd, J = 8.9, 4.4, 2.1 Hz, 1H, *H*7), 7.08 (td, J = 9.1, 8.4 Hz, 1H, *H*6), 7.61 (d, J = 5.3 Hz, 1H, *H*2), 4.30 (q, J = 7.2 Hz, 2H, OCH₂), 3.63 (d, J = 5.4 Hz, 1H, OH), 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 172.0 (s, 1C, *C*1), 150.1 (dd, J = 250.3, 13.0 Hz, 1C, *C*5), 149.9 (dd, J = 254.1, 13.3 Hz, 1C, *C*4), 128.7 (dd, J = 6.0, 4.2 Hz, 1C, *C*7), 128.5 (d, J = 12.0 Hz, 1C, *C*3), 118.6–118.4 (m, 2C, *C*6 & *C*8), 69.0–68.9 (m, 1C, *C*2), 63.0 (s, 1C, OCH₂), 14.1 (s, 1C, CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -136.6 (d, J = 19.9 Hz, 1F, $F5$), -137.3 (d, J = 20.0 Hz, 1F, $F4$) ppm.

m.p.: 42 °C (EtOAc).

6.3.2 Ethyl 2-(6-bromo-2,3-difluorophenyl)-2-fluoroacetate (**106**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
alcohol 105	[295.08]	-	1.00	32.6	9.62	-
NfF	[302.09]	[1.68]	1.50	48.9	14.8	8.78
DIPEA	[129.25]	[0.76]	3.50	114	14.7	19.4
Et ₃ N·(HF) ₃	[161.21]	[0.99]	1.00	32.6	5.26	5.42

DIPEA (19.4 mL, 114 mmol, 3.50 eq.), NfF (8.78 mL, 48.9 mmol, 1.50 eq.) and Et₃N·(HF)₃ (5.42 mL, 32.6 mmol, 1.00 eq.) were added to a solution of alcohol **105** (9.62 g, 32.6 mmol, 1.00 eq.) in THF (130 mL). The resulting solution was stirred at rt for 20 h before sat. aq. NaHCO₃ (100 mL) was added. The mixture was extracted with EtOAc (3 x 100 mL) and the combined organic layers were washed with brine (100 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 10:1) to obtain fluoride **106** (9.05 g, 30.5 mmol, 94%) as yellow oil. The analytical data were in agreement with the literature.^[101]

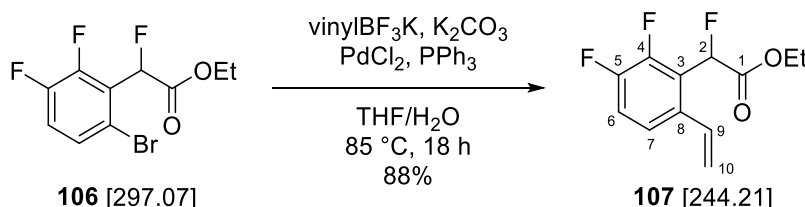
TLC: R_f = 0.43 (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.41 (dddd, J = 9.0, 4.4, 2.1, 1.1 Hz, 1H, $H7$), 7.20-7.14 (m, 1H, $H6$), 6.23 (d, J = 45.7 Hz, 1H, $H2$), 4.33 (q, J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂), 1.30 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 167.1 (dd, J = 25.6, 0.5 Hz, 1C, $C1$), 150.2 (ddd, J = 257.3, 14.3, 3.0 Hz, 1C, $C5$), 150.0 (ddd, J = 251.6, 13.0, 2.3 Hz, 1C, $C4$), 129.0-128.9 (m, 1C, $C7$), 124.8 (dd, J = 18.8, 12.3 Hz, 1C, $C3$), 120.1-120.0 (m, 1C, $C6$), 119.0-118.9 (m, 1C, $C8$), 84.5 (dt, J = 189.6, 2.5 Hz, 1C, $C2$), 62.7 (s, 1C, OCH₂), 14.2 (s, 1C, CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -134.1 (dd, J = 20.0, 5.5 Hz, 1F, *F*4), -136.6 (d, J = 19.9 Hz, 1F, *F*5), -182.8 (d, J = 5.0 Hz, 1F, *F*2) ppm.

6.3.3 Ethyl 2-(2,3-difluoro-6-vinylphenyl)-2-fluoroacetate (**107**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [g]
aryl bromide 106	[297.07]	1.00	10.1	3.00
vinylBF ₃ K	[133.95]	1.20	12.1	1.62
PdCl ₂	[177.33]	0.05	0.51	0.09
PPh ₃	[262.28]	0.15	1.52	0.40
K ₂ CO ₃	[138.20]	3.00	30.3	4.19

A solution of aryl bromide **106** (3.00 g, 10.1 mmol, 1.00 eq.) in THF (12 mL) was added to a suspension of vinylBF₃K (1.62 g, 12.1 mmol, 1.20 eq.), K₂CO₃ (4.19 g, 30.3 mmol, 3.00 eq.), PPh₃ (397 mg, 1.52 mmol, 0.15 eq.) and PdCl₂ (90 mg, 0.51 mmol, 0.05 eq.) in THF (6.2 mL) and degassed H₂O (2.0 mL). The suspension was degassed and purged with argon (3 x) and then stirred at 85 °C for 18 h before 2 M aq. HCl (25 mL) was added. The mixture was extracted with EtOAc (3 x 20 mL) and the combined organic layers were washed with brine (20 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 20:1 → 18:1) to give styrene **107** (2.17 g, 8.88 mmol, 88%) as colorless oil. The analytical data were in agreement with the literature.^[101]

TLC: R_f = 0.43 (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

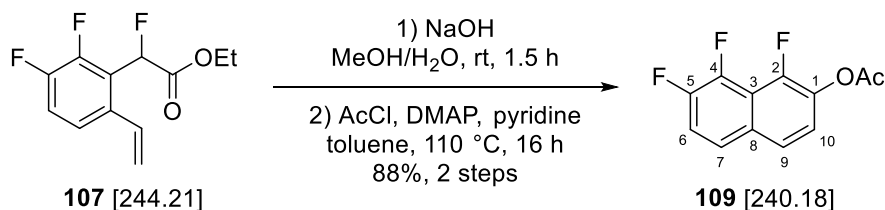
¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.29-7.27 (m, 1H, *H*7), 7.23-7.18 (m, 1H, *H*6), 6.96 (ddd, J = 17.2, 11.0, 1.9 Hz, 1H, *H*9), 6.19 (d, J = 46.2 Hz, 1H, *H*2), 5.63 (d, J = 17.3 Hz, 1H, *H*_{trans}10), 5.42 (d, J = 11.0 Hz, 1H, *H*_{cis}10), 4.32-4.22 (m, 2H, OCH₂), 1.25 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 167.9 (dd, J = 26.7, 1.6 Hz, 1C, *C*1), 149.8 (ddd, J = 249.5, 13.5, 0.7 Hz, 1C, *C*5), 149.2 (ddd, J = 251.3, 13.7, 4.3 Hz, 1C, *C*4), 135.6 (d, J = 4.0 Hz, 1C, *C*8), 132.2-132.1 (m, 1C, *C*9), 122.7-122.6 (m, 1C, *C*7), 121.4 (dd,

$J = 19.2, 9.7$ Hz, 1C, C3), 119.4-119.4 (m, 1C, C10), 118.8-118.7 (m, 1C, C6), 81.8 (ddd, $J = 186.4, 6.2, 2.6$ Hz, 1C, C2), 62.4 (s, 1C, OCH₂), 14.1 (s, 1C, CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; $\delta = -137.8$ (d, $J = 20.6$ Hz, 1F, F5), -140.7 (dd, $J = 20.6, 2.8$ Hz, 1F, F4), -181.8 (d, $J = 2.6$ Hz, 1F, F2) ppm.

6.3.4 1,7,8-Trifluoronaphthalen-2-yl acetate (**109**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
styrene 107	[244.21]	-	1.00	2.05	500	-
NaOH	[40.00]	-	2.50	5.12	205	-
DMAP	[122.17]	-	0.10	0.21	25	-
pyridine	[79.10]	[0.98]	3.00	6.14	486	0.50
acetyl chloride	[78.49]	[1.10]	3.00	6.14	482	0.44

NaOH (205 mg, 5.12 mmol, 2.50 eq.) was added to a solution of styrene **107** (500 mg, 2.05 mmol, 1.00 eq.) in MeOH (4.0 mL) and H₂O (2.0 mL). The resulting solution was stirred for 1.5 h at rt before 2 M aq. HCl (6 mL) was added. The mixture was extracted with Et₂O (3 x 15 mL) and the combined organic layers were washed with brine (10 mL) and dried over Na₂SO₄. Removal of the solvent under reduced pressure afforded the corresponding acid **108** as colorless solid, which was used in the next step without further purification.

The crude acid **108** was suspended in toluene (10 mL) and DMAP (25 mg, 0.21 mmol, 0.10 eq.), pyridine (0.50 mL, 6.14 mmol, 3.00 eq.) and acetyl chloride (0.44 mL, 6.14 mmol, 3.00 eq.) were added sequentially. The resulting mixture was stirred at 110 °C for 16 h before 1 M aq. HCl (6 mL) was added. The mixture was extracted with EtOAc (3 x 15 mL) and the combined organic layers were washed with brine (10 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (toluene) to obtain naphthalene **109** (433 mg, 1.80 mmol, 88% over two steps) as colorless solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[101]

TLC: $R_f = 0.48$ (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

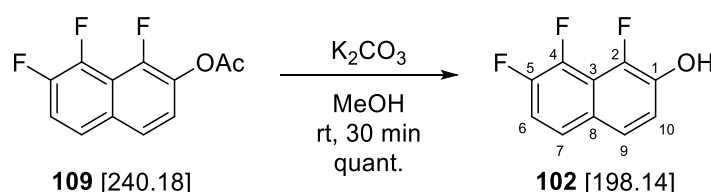
$^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 7.61\text{--}7.56$ (m, 2H, *H7* & *H9*), 7.34 (td, $J = 9.6, 7.1$ Hz, 1H, *H6*), 7.24 (dd, $J = 8.9, 6.8$ Hz, 1H, *H10*), 2.41 (s, 3H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: 126 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 168.4$ (s, 1C, CO_2Me), 148.0 (ddd, $J = 258.9, 6.7, 2.0$ Hz, 1C, *C4*), 147.9 (ddd, $J = 248.2, 11.8, 1.8$ Hz, 1C, *C2*), 144.1 (ddd, $J = 257.8, 14.7, 1.6$ Hz, 1C, *C5*), 135.6–135.5 (m, 1C, *C1*), 130.7–130.6 (m, 1C, *C8*), 124.4–124.3 (m, 1C, *C7*), 124.2–124.1 (m, 1C, *C9*), 122.4–122.3 (m, 1C, *C10*), 117.7 (dd, $J = 21.2, 1.7$ Hz, 1C, *C6*), 116.2–116.0 (m, 1C, *C3*), 20.7 (s, 1C, CH_3) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$: 283 MHz, CDCl_3 ; $\delta = -135.1$ (dd, $J = 52.7, 4.9$ Hz, 1F, *F5*), -139.9 (dd, $J = 17.4, 4.7$ Hz, 1F, *F2*), -145.9 (dd, $J = 52.6, 17.2$ Hz, 1F, *F4*) ppm.

m.p.: 118 °C (EtOAc).

6.3.5 1,7,8-Trifluoronaphthalen-2-ol (**102**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [g]
acetate 109	[240.18]	1.00	14.6	3.52
K_2CO_3	[138.20]	2.15	31.5	4.37

K_2CO_3 (4.37 g, 31.5 mmol, 2.15 eq.) was added to a solution of acetate **109** (3.52 g, 14.6 mmol, 1.00 eq.) in MeOH (195 mL) and the resulting suspension was stirred for 30 min at rt. The reaction was quenched with sat. aq. NH_4Cl (150 mL) and extracted with EtOAc (4 x 100 mL). The combined organic layers were washed with brine (50 mL) and dried over Na_2SO_4 . The solvent was removed under reduced pressure to give naphthol **102** (2.89 g, 14.6 mmol, quant.) as colorless solid, which was used without further purification. The analytical data were in agreement with the literature.^[101]

TLC: $R_f = 0.27$ (toluene).

$^1\text{H-NMR}$: 300 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 7.54\text{--}7.47$ (m, 2H, *H7* & *H9*), 7.25–7.15 (m, 2H, *H6* & *H10*), 5.48 (s, 1H, OH) ppm.

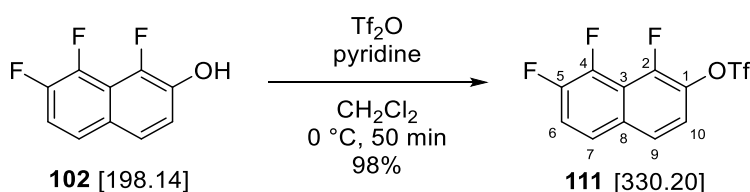
$^{13}\text{C-NMR}$: 75 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 148.1$ (ddd, $J = 246.9, 11.8, 1.8$ Hz, 1C, *C5*), 143.3 (ddd, $J = 241.8, 6.9, 1.7$ Hz, 1C, *C2* or *C4*), 143.1 (ddd, $J = 254.3, 14.8, 1.7$ Hz, 1C, *C2*

or C4), 141.5 (dd, $J = 13.6, 2.3$ Hz, 1C, C1), 127.4-127.3 (m, 1C, C8), 124.8-124.6 (m, 1C, C9), 124.5-124.3 (m, 1C, C7), 118.5-118.4 (m, 1C, C10), 115.9-115.6 (m, 1C, C3), 115.3 (dd, $J = 21.2, 1.5$ Hz, 1C, C6) ppm.

^{19}F -NMR: 283 MHz, CDCl_3 ; $\delta = -139.9$ (dd, $J = 17.0, 5.1$ Hz, 1F, F2), -147.9 (dd, $J = 47.1, 17.8$ Hz, 1F, F4), -151.4 (dd, $J = 47.0, 4.9$ Hz, 1F, F5) ppm.

m.p.: 107 °C (EtOAc).

6.3.6 1,7,8-Trifluoronaphthalen-2-yl trifluoromethanesulfonate (**111**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
naphthol 102	[198.14]	-	1.00	3.35	0.66	-
Tf ₂ O	[282.14]	[1.68]	1.20	4.02	1.13	0.68
pyridine	[79.10]	[0.98]	2.00	6.70	0.53	0.54

Tf₂O (0.68 mL, 4.02 mmol, 1.20 eq.) was added dropwise to a solution of naphthol **102** (664 mg, 3.35 mmol, 1.00 eq.) and pyridine (0.54 mL, 6.70 mmol, 2.00 eq.) in CH₂Cl₂ (13 mL) at 0 °C. The mixture was stirred for 50 min at 0 °C before it was diluted with Et₂O (5 mL) and poured into 1 M aq. HCl (15 mL). The mixture was extracted with Et₂O (3 x 10 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aq. NaHCO₃ (2 x 10 mL) and brine (10 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 20:1 → 15:1) to obtain triflate **111** (1.08 g, 3.28 mmol, 98%) as colorless solid.

TLC: $R_f = 0.53$ (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

^1H -NMR: 500 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 7.70$ -7.64 (m, 2H, H7 & H9), 7.47 (td, $J = 9.4, 7.1$ Hz, H6), 7.41 (dd, $J = 9.1, 6.7$ Hz, 1H, H10) ppm.

^{13}C -NMR: 126 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 148.6$ (ddd, $J = 246.5, 6.9, 1.9$ Hz, 1C, C2), 148.4 (ddd, $J = 250.5, 11.6, 1.8$ Hz, 1C, C5), 144.3 (ddd, $J = 259.8, 14.9, 1.9$ Hz, 1C, C4), 134.3-134.2 (m, 1C, C1), 131.5-131.4 (m, 1C, C8), 125.0-124.9 (m, 1C, C9), 124.8-124.7 (m, 1C, C7), 120.8 (s, 1C, C10), 119.5 (dd, $J = 21.2, 1.7$ Hz, 1C, C6), 118.8 (q, $J = 320.8$ Hz, 1C, CF₃), 116.0 (td, $J = 9.3, 1.8$ Hz, 1C, C3) ppm.

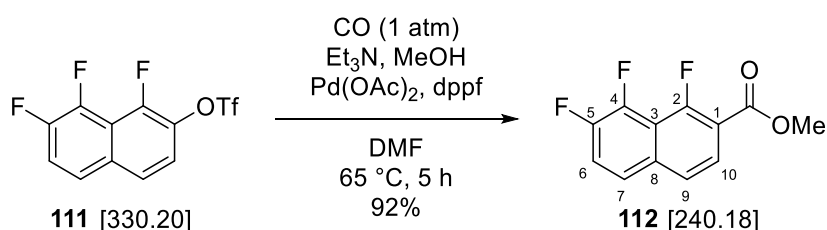
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -73.9 (d, J = 5.3 Hz, 3F, CF₃), -132.7 (dquin, J = 52.8, 5.2 Hz, 1F, F5), -137.7 (dd, J = 17.1, 5.3 Hz, 1F, F2), -144.3 (dd, J = 53.0, 17.1 Hz, 1F, F4) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₁₁H₄F₆O₃S [M]⁺: 329.97853, found: 329.97757.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 1633 (m), 1516 (w), 1483 (m), 1456 (w), 1420 (m), 1377 (w), 1355 (m), 1269 (w), 1213 (s), 1163 (w), 1130 (m), 1063 (m), 1020 (w), 961 (w), 877 (m), 831 (s), 813 (w), 780 (w), 749 (m), 698 (w), 675 (m), 646 (m), 615 (s), 596 (w), 583 (w), 515 (w), 494 (m), 433 (w) cm⁻¹.

m.p.: 46 °C (EtOAc).

6.3.7 Methyl 1,7,8-trifluoro-2-naphthoate (**112**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
triflate 111	[330.20]	-	1.00	1.51	500	-
dppf	[554.38]	-	0.10	0.15	83	-
Pd(OAc) ₂	[224.50]	-	0.05	0.08	17	-
Et ₃ N	[101.19]	[0.73]	2.00	3.03	307	0.42

Triflate **111** (500 mg, 1.51 mmol, 1.00 eq.), dppf (83 mg, 0.15 mmol, 0.10 eq.) and Pd(OAc)₂ (17 mg, 0.08 mmol, 0.05 eq.) were dissolved in DMF (2.5 mL) in a 25 mL Schlenk flask and Et₃N (0.42 mL, 3.03 mmol, 2.00 eq.) and MeOH (1.4 mL) were added. The mixture was degassed and purged with CO (3 x) and then stirred at 65 °C for 5 h. H₂O (30 mL) and brine (10 mL) were added and the mixture was extracted with Et₂O (3 x 20 mL). The combined organic layers were washed with 2 M aq. HCl (15 mL) and brine (10 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 19:1) to obtain ester **112** (332 mg, 1.38 mmol, 92%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.28 (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.88 (dd, J = 8.7, 6.5 Hz, 1H, H10), 7.63-7.59 (m, 2H, H7 & H9), 7.48 (td, J = 9.4, 7.1 Hz, 1H, H6), 4.00 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 165.0 (d, J = 3.0 Hz, 1C, CO₂Me), 158.0 (ddd, J = 273.6, 6.6, 2.2 Hz, 1C, C4), 148.0 (ddd, J = 248.6, 12.2, 1.6 Hz, 1C, C2), 145.3 (ddd, J = 261.3, 14.3, 1.4 Hz, 1C, C5), 134.8-134.8 (m, 1C, C8), 126.9-126.8 (m, 1C, C10), 124.2-124.1 (m, 1C, C7), 123.4-123.4 (m, 1C, C9), 120.2 (dd, J = 21.0, 1.6 Hz, 1C, C6), 115.5 (ddd, J = 12.6, 8.0, 1.4 Hz, 1C, C3), 115.2-115.1 (m, 1C, C1), 52.8 (s, 1C, CO₂Me) ppm.

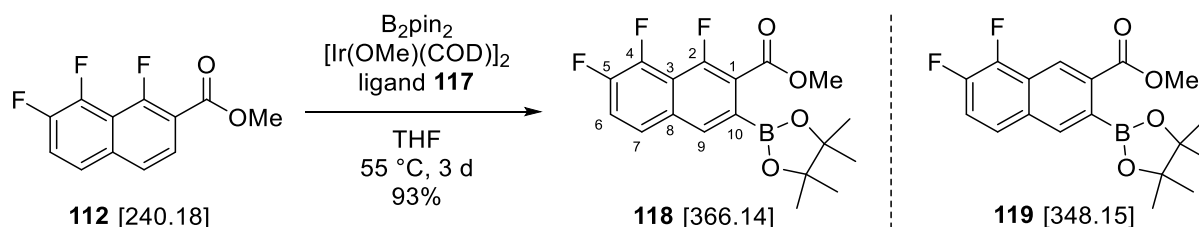
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -111.4 (dd, J = 66.7, 4.6 Hz, 1F, F5), -139.2 (dd, J = 17.5, 5.1 Hz, 1F, F2), -142.6 (dd, J = 66.9, 17.1 Hz, 1F, F4) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₁₂H₇F₃O₂ [M]⁺: 240.03981, found: 240.03938.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3039 (w), 2958 (w), 2920 (w), 2850 (w), 1718 (s), 1646 (w), 1613 (m), 1581 (w), 1510 (w), 1438 (m), 1357 (s), 1282 (w), 1261 (s), 1218 (m), 1201 (w), 1137 (m), 1045 (m), 1024 (w), 950 (m), 846 (m), 809 (m), 751 (m), 732 (m), 673 (m), 656 (w), 608 (w), 596 (m), 561 (w), 444 (w), 425 (w) cm⁻¹.

m.p.: 116 °C (EtOAc).

6.3.8 Methyl-1,7,8-trifluoro-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-naphthoate (118)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]
ester 112	[240.18]	1.00	1.25	300
[Ir(OMe)(COD)] ₂	[662.86]	0.025	0.03	21
ligand 117	[376.55]	0.05	0.06	23
B ₂ pin ₂	[253.94]	1.00	1.25	317

A solution of ester **112** (300 mg, 1.25 mmol, 1.00 eq.), B₂pin₂ (317 mg, 1.25 mmol, 1.00 eq.), [Ir(OMe)(COD)]₂ (21 mg, 0.03 mmol, 0.025 eq.) and ligand **117** (23 mg, 0.06 mmol, 0.05 eq.) in THF (1.3 mL) was degassed and purged with argon (3 x) and stirred at 55 °C. After 3 d, sat. aq. NH₄Cl (30 mL) was added and the mixture was extracted with EtOAc (3 x 30 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL), dried over MgSO₄ and filtered over a short plug of celite and silica. The solvent was removed under reduced pressure to obtain the crude boronic

ester **118** (566 mg, 93% yield determined by NMR, 75wt%) as brown solid, which was used without further purification. The main impurity consists of pinacolborane, which is generated during the reaction, as well as F₂-compound **119**.

TLC: $R_f = 0.44$ (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; $\delta = 7.94$ (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, *H9*), 7.64-7.61 (m, 1H, *H7*), 7.44 (td, $J = 9.5, 7.0$ Hz, 1H, *H6*), 3.98 (s, 3H, *CH*₃), 1.38 (s, 12H, 4 × *CH*₃) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; $\delta = 166.7$ (s, 1C, CO₂Me), 155.0 (ddd, $J = 265.5, 6.6, 1.5$ Hz, 1C, *C2*), 148.5 (ddd, $J = 249.6, 12.0, 1.4$ Hz, 1C, *C5*), 144.8 (ddd, $J = 260.2, 14.4, 1.5$ Hz, 1C, *C4*), 133.3-133.3 (m, 1C, *C8*), 130.6-130.5 (m, 1C, *C9*), 128.1 (brs, 1C, *C10*), 124.8-124.7 (m, 1C, *C7*), 120.8 (d, $J = 12.9$ Hz, 1C, *C1*), 119.5 (dd, $J = 21.0, 1.4$ Hz, 1C, *C6*), 116.0 (ddd, $J = 12.9, 8.3, 1.7$ Hz, 1C, *C3*), 84.7 (s, 2C, 2 × *C*(CH₃)₂), 53.0 (s, CO₂Me), 25.0 (s, 4C, 4 × *CH*₃) ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; $\delta = -118.0$ (dd, $J = 59.8, 3.9$ Hz, 1F, *F5*), -137.9 (dd, $J = 16.9, 5.2$ Hz, 1F, *F2*), -143.6 (dd, $J = 59.8, 16.9$ Hz, 1F, *F4*) ppm.

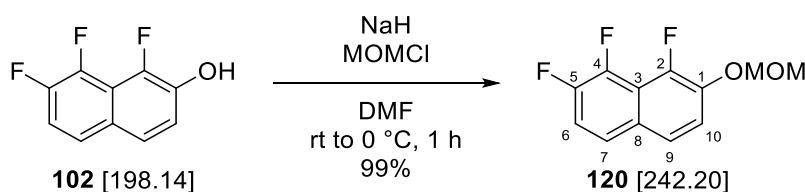
¹¹B-NMR: 160 MHz, CDCl₃; $\delta = 30.4$ (s, 1B) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₁₈H₁₈BF₃O₄ [M]⁺: 366.12535, found: 366.12603.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu} = 3411$ (w), 2980 (w), 2931 (w), 1697 (s), 1645 (w), 1611 (w), 1575 (w), 1475 (s), 1445 (m), 1378 (m), 1344 (w), 1318 (w), 1290 (s), 1261 (w), 1214 (w), 1190 (w), 1171 (w), 1138 (s), 1107 (w), 1053 (s), 962 (m), 915 (w), 888 (m), 850 (s), 807 (m), 792 (w), 751 (m), 706 (m), 667 (m), 616 (w), 597 (m), 567 (w), 520 (w), 493 (w), 472 (w), 427 (w) cm⁻¹.

m.p.: 134 °C decomposition (EtOAc).

6.3.9 1,2,8-Trifluoro-7-(methoxymethoxy)naphthalene (**120**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
naphthol 102	[198.14]	-	1.00	4.54	900	-
NaH (60wt%, paraffin)	[24.00]	-	1.50	6.81	272	-
MOMCl	[80.51]	[1.06]	1.50	6.81	548	0.52

Sodium hydride (60wt% in paraffin, 272 mg, 6.81 mmol, 1.50 eq.) was added to a solution of naphthol **102** (900 mg, 4.54 mmol, 1.00 eq.) in DMF (2.0 mL) and the resulting suspension was stirred at rt for 30 min. The reaction mixture was cooled to 0 °C and MOMCl (0.52 mL, 6.81 mmol, 1.50 eq.) was added dropwise. The reaction was stirred for 30 min at 0 °C before H₂O (6.0 mL) was added and the mixture was extracted with EtOAc (3 × 5 mL). The combined organic layers were washed with brine (5 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 10:1) to give MOM-ether **120** (1.09 g, 4.50 mmol, 99%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.38 (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.56-7.51 (m, 2H, *H7* & *H9*), 7.41 (dd, *J* = 8.5, 7.8 Hz, 1H, *H10*), 7.27-7.22 (m, 1H, *H6*), 5.31 (s, 2H, OCH₂), 3.58 (s, 3H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 147.9 (ddd, *J* = 246.9, 11.9, 1.8 Hz, 1C, *C5*), 146.7 (ddd, *J* = 253.8, 6.8, 1.9 Hz, 1C, *C2*), 143.7 (ddd, *J* = 256.4, 14.7, 1.5 Hz, 1C, *C4*), 142.3-142.2 (m, 1C, *C1*), 128.5-128.4 (m, 1C, *C8*), 124.3-124.1 (m, 2C, *C7* & *C9*), 119.2-119.2 (m, 1C, *C10*), 116.5-116.3 (m, 1C, *C3*), 116.1 (dd, *J* = 21.3, 1.8 Hz, 1C, *C6*), 96.5 (d, *J* = 1.9 Hz, 1C, OCH₂), 56.8 (s, 1C, OCH₃) ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -139.9 (dd, *J* = 17.0, 5.2 Hz, 1F, *F2*), -140.9 (dd, *J* = 52.7, 4.5 Hz, 1F, *F5*), -146.4 (dd, *J* = 53.3, 16.9 Hz, 1F, *F4*) ppm.

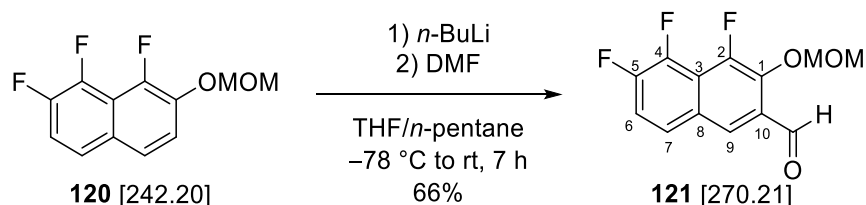
HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₁₂H₉F₃O₂ [M]⁺: 242.05546, found: 242.05647.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3070 (w), 2973 (w), 2913 (w), 2843 (w), 2330 (w), 2063 (w), 1885 (w), 1647 (w), 1630 (m), 1515 (m), 1482 (w), 1458 (s), 1411 (w), 1350 (s), 1311 (w), 1255 (s), 1191 (m), 1150 (m), 1133 (w), 1100 (m), 1071 (s), 1022 (s), 968 (s),

913 (m), 826 (s), 786 (w), 763 (w), 682 (s), 618 (m), 591 (m), 557 (w), 541 (w), 477 (w), 437 (w), 408 (w) cm⁻¹.

m.p.: 68 °C (CH₂Cl₂).

6.3.10 4,5,6-Trifluoro-3-(methoxymethoxy)-2-naphthaldehyde (**121**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
MOM-ether 120	[242.20]	-	1.00	0.41	100	-
<i>n</i> -BuLi (1.6 M, <i>n</i> -hexane)	[64.05]	-	1.00	0.41	-	0.17
DMF	[73.10]	[0.95]	1.00	0.41	30	0.03

n-BuLi (1.6 M in *n*-hexane, 0.17 mL, 0.41 mmol, 1.00 eq.) was added dropwise over 15 min to a solution of MOM-ether **120** (100 mg, 0.41 mmol, 1.00 eq.) in THF (0.80 mL) and *n*-pentane (0.35 mL) at -78 °C. The reaction mixture was stirred for 6 h at -78 °C before DMF (0.03 mL, 0.41 mmol, 1.00 eq.) was added. The mixture was allowed to warm up to rt over 45 min, then sat. aq. NH₄Cl (1.0 mL) was added. The mixture was extracted with EtOAc (3 × 5 mL) and the combined extracts were washed with brine (5 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc, 15:1 → 10:1) to give aldehyde **121** (74 mg, 0.27 mmol, 66%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.52 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 10.50 (s, 1H, CHO), 8.18 (t, J = 1.5 Hz, 1H, H₉), 7.74-7.70 (m, 1H, H₇), 7.37 (td, J = 9.5, 7.0 Hz, 1H, H₆), 5.40 (d, J = 1.0 Hz, 2H, OCH₂), 3.63 (s, 3H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 188.9 (d, J = 3.0 Hz, 1C, CHO), 149.6 (ddd, J = 252.0, 12.0, 2.0 Hz, 1C, C₅), 148.8 (ddd, J = 257.0, 7.0, 2.0 Hz, 1C, C₂), 143.6 (ddd, J = 258.2, 14.8, 1.8 Hz, 1C, C₄), 142.1 (d, J = 10.0 Hz, 1C, C₁), 129.1-129.0 (m, 1C, C₁₀), 127.9-127.8 (m, 1C, C₈), 126.8-126.7 (m, 1C, C₇), 125.7-125.7 (m, 1C, C₉), 119.3-119.1 (m, 1C, C₃), 117.9 (dd, J = 21.6, 1.5 Hz, C₆), 100.3 (d, J = 8.0 Hz, OCH₂), 58.1-58.1 (m, OCH₃) ppm.

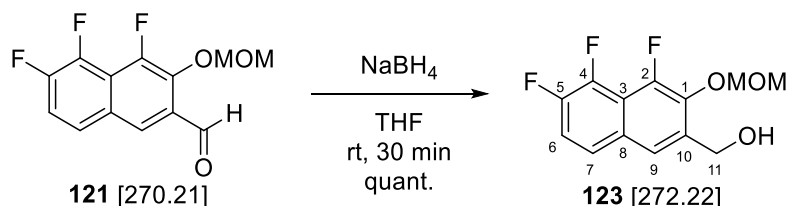
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -134.3 (dd, J = 16.9, 5.2 Hz, 1F, $F2$), -136.1 (dd, J = 55.9, 5.2 Hz, 1F, $F5$), -144.9 (dd, J = 54.6, 16.9 Hz, 1F, $F4$) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₁₃H₉F₃O₃ [M]⁺: 270.05038, found: 270.04978.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3070 (w), 2973 (w), 2913 (w), 2843 (w), 2330 (w), 2063 (w), 1885 (w), 1647 (w), 1630 (m), 1515 (m), 1482 (w), 1458 (s), 1411 (w), 1350 (s), 1311 (w), 1255 (s), 1191 (m), 1150 (m), 1133 (w), 1100 (m), 1071 (s), 1022 (s), 968 (s), 913 (m), 826 (s), 786 (w), 763 (w), 682 (s), 618 (m), 591 (m), 557 (w), 541 (w), 477 (w), 437 (w), 408 (w) cm⁻¹.

m.p.: 101 °C (CH₂Cl₂).

6.3.11 (4,5,6-Trifluoro-3-(methoxymethoxy)naphthalen-2-yl)methanol (**123**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [g]
aldehyde 121	[270.21]	1.00	6.38	1.73
NaBH ₄	[37.83]	6.00	38.3	1.45

Sodium borohydride (1.45 g, 38.3 mmol, 6.00 eq.) was added to a solution of aldehyde **121** (1.73 g, 6.38 mmol, 1.00 eq.) in THF (125 mL) and the resulting suspension was stirred for 30 min at rt. H₂O (50 mL) was added and the mixture was extracted with EtOAc (3 × 100 mL). The combined organic layers were washed with brine (100 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was filtered over a pad of silica which was rinsed with EtOAc (100 mL). The solvent was removed under reduced pressure to obtain alcohol **123** (1.73 g, 6.38 mmol, quant.) which was used without further purification.

TLC: R_f = 0.33 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.60 (s, 1H, $H9$), 7.55-7.51 (m, 1H, $H7$), 7.31-7.28 (m, 1H, $H6$), 5.32 (d, J = 0.9 Hz, 2H, OCH₂), 4.83 (s, 2H, CH₂OH), 3.62 (s, 3H, OCH₃), 2.80 (s, 1H, OH) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 148.4 (ddd, J = 254.3, 6.4, 1.8 Hz, 1C, $C2$), 147.8 (ddd, J = 247.5, 11.8, 1.4 Hz, 1C, $C5$), 143.6 (ddd, J = 257.0, 14.5, 0.9 Hz, 1C, $C4$),

141.0 (d, $J = 10.0$ Hz, 1C, *CI*), 135.1-135.0 (m, 1C, *CI*0), 128.9-128.9 (m, 1C, *C*3), 124.4-124.3 (m, 1C, *C*7), 122.9-122.9 (m, 1C, *C*9), 117.0 (d, $J = 20.0$ Hz, 1C, *C*6), 116.0-115.8 (m, 1C, *C*8), 100.0 (d, $J = 7.3$ Hz, 1C, *OCH*2), 61.3 (d, $J = 2.7$ Hz, 1C, *CI*1), 57.9 (s, 1C, *OCH*3) ppm.

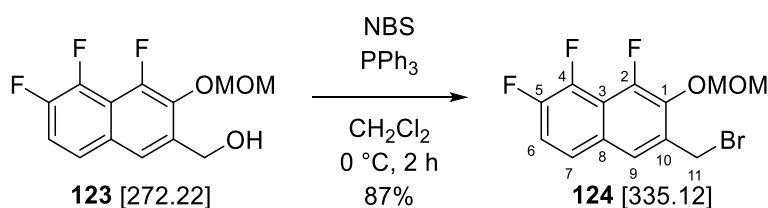
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; $\delta = -138.6$ (dd, $J = 53.3, 3.9$ Hz, 1F, *F*5), -140.5 (dd, $J = 16.9, 5.2$ Hz, 1F, *F*2), -147.0 (dd, $J = 53.3, 18.2$ Hz, 1F, *F*4) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₁₃H₁₁F₃O₃ [M]⁺: 272.06603, found: 272.06526.

FT-IR: film; $\tilde{\nu} = 3281$ (w), 2945 (w), 2837 (w), 1743 (w), 1648 (w), 1630 (s), 1580 (w), 1505 (w), 1480 (s), 1454 (w), 1439 (m), 1407 (m), 1367 (m), 1354 (w), 1338 (s), 1262 (w), 1248 (s), 1228 (w), 1157 (s), 1107 (w), 1082 (w), 1065 (s), 1039 (s), 986 (w), 922 (s), 873 (m), 817 (s), 796 (w), 767 (w), 727 (w), 706 (w), 689 (s), 626 (w), 605 (m), 588 (s), 566 (w), 544 (w), 510 (w), 473 (w), 458 (w), 424 (w) cm⁻¹.

m.p.: 166 °C (CH₂Cl₂).

6.3.12 3-(Bromomethyl)-1,7,8-trifluoro-2-(methoxymethoxy)naphthalene (**124**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]
alcohol 123	[272.22]	1.00	0.93	253
PPh ₃	[262.28]	2.00	1.86	488
NBS	[177.99]	2.00	1.86	331

NBS (331 mg, 1.86 mmol, 2.00 eq.) was added in portions over 3 min to a solution of alcohol **123** (253 mg, 0.93 mmol, 1.00 eq.) and PPh₃ (488 mg, 1.86 mmol, 2.00 eq.) in CH₂Cl₂ (9.3 mL) at 0 °C. The solution was stirred at 0 °C for 2 h before H₂O (10 mL) was added. The mixture was extracted with EtOAc (3 x 10 mL) and the combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and filtered through a short plug of silica. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 10:1) to obtain benzyl bromide **124** (270 mg, 0.81 mmol, 87%) as colorless solid.

TLC: $R_f = 0.31$ (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

$^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, DMSO- d_6 ; $\delta = 8.02$ (s, 1H, *H9*), 7.87-7.83 (m, 1H, *H7*), 7.63 (ddd, $J = 10.5, 9.2, 7.6$ Hz, 1H, *H6*), 5.36 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H, OCH₂), 4.83 (s, 2H, *H11*), 3.57 (s, 3H, OCH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: 126 MHz, DMSO- d_6 ; $\delta = 147.5$ (dd, $J = 246.0, 11.0$ Hz, 1C, *C5*), 147.3 (dd, $J = 252.5, 5.5$ Hz, 1C, *C2*), 142.3 (dd, $J = 254.0, 15.1$ Hz, 1C, *C4*), 139.9 (d, $J = 11.0$ Hz, 1C, *C1*), 132.2-132.1 (m, 1C, *C10*), 128.0-127.9 (m, 1C, *C8*), 126.0-125.9 (m, 1C, *C9*), 125.4-125.3 (m, 1C, *C7*), 117.1 (d, $J = 21.1$ Hz, 1C, *C6*), 115.2-115.0 (m, 1C, *C3*), 99.2 (d, $J = 8.0$ Hz, 1C, OCH₂), 57.2 (s, 1C, OCH₃), 28.5 (d, $J = 2.0$ Hz, 1C, *C11*) ppm.

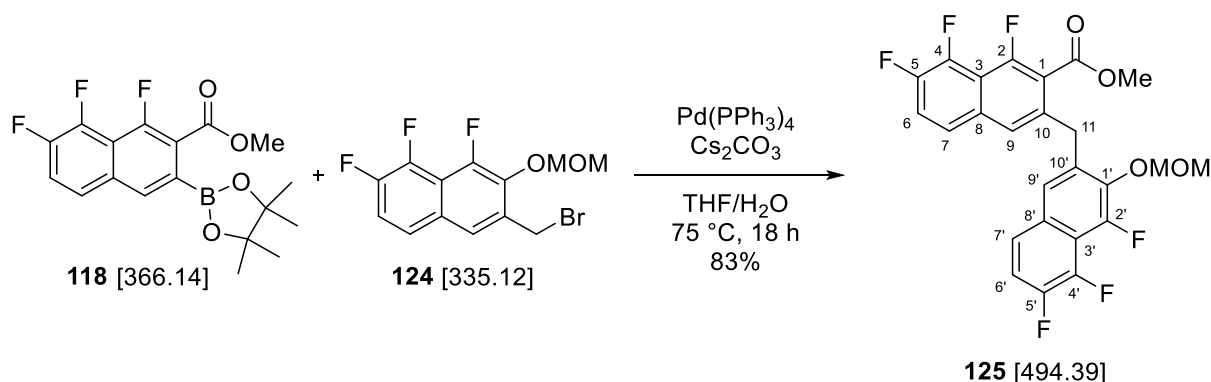
$^{19}\text{F-NMR}$: 283 MHz, CDCl₃; $\delta = -137.4$ (dd, $J = 54.6, 3.9$ Hz, 1F, *F5*), -139.3 (dd, $J = 16.9, 5.2$ Hz, 1F, *F2*), -146.6 (dd, $J = 54.0, 17.6$ Hz, 1F, *F4*) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₁₃H₁₀BrF₃O₂ [M]⁺: 333.98163, found: 333.98203.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu} = 3281$ (w), 2945 (w), 2837 (w), 1743 (w), 1648 (w), 1630 (s), 1580 (w), 1505 (w), 1465 (w), 1328 (w), 1303 (w), 1298 (m), 1252 (w), 1203 (w), 1177 (w), 1143 (w), 1103 (w), 1079 (s), 1038 (s), 997 (m), 954 (m), 918 (s), 896 (w), 879 (w), 836 (w), 812 (s), 763 (w), 722 (w), 690 (w), 656 (w), 623 (w), 605 (w) cm⁻¹.

m.p.: 85 °C (CH₂Cl₂).

6.3.13 Methyl-1,7,8-trifluoro-3-((4,5,6-trifluoro-3-(methoxymethoxy)naphthalen-2-yl)-methyl)-2-naphthoate (**125**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [g]
benzyl bromide 124	[335.12]	1.00	1.49	0.50
boronic ester 118 (84wt%)	[366.14]	1.05	1.57	0.68
$\text{Pd(PPh}_3)_4$	[1155.59]	0.03	0.04	0.05
Cs_2CO_3	[325.82]	3.00	4.48	1.46

Benzyl bromide **124** (500 mg, 1.49 mmol, 1.00 eq.), boronic ester **118** (84wt%, 683 mg, 1.57 mmol, 1.05 eq.), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (52 mg, 44.7 μmol , 0.03 eq.) and Cs_2CO_3 (1.46 g, 4.48 mmol, 3.00 eq.) were suspended in THF (13 mL) and degassed H_2O (1.3 mL). The resulting mixture was degassed and purged with argon (3 x) and then stirred at 75 °C for 18 h. The suspension was diluted with EtOAc (20 mL) and poured into H_2O (20 mL). The mixture was extracted with EtOAc (3 \times 20 mL) and the combined organic layers were washed with brine (20 mL) and dried over Na_2SO_4 . The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (toluene) to give dinaphthylmethane **125** (610 mg, 1.23 mmol, 83%) as yellow solid.

TLC: R_f = 0.33 (toluene).

$^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, CDCl_3 ; δ = 7.50-7.47 (m, 1H, H_7), 7.43-7.38 (m, 2H, H_6 & H_7'), 7.35 (s, 1H, H_9), 7.27-7.21 (m, 2H, H_6' & H_9'), 5.27 (d, J = 1.2 Hz, 2H, OCH_2), 4.38 (s, 2H, H_{11}), 3.83 (s, 3H, CO_2Me), 3.53 (s, 3H, OCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: 126 MHz, CDCl_3 ; δ = 165.6 (s, 1C, CO_2Me), 155.3 (ddd, J = 262.9, 6.7, 2.0 Hz, 1C, C2), 148.3 (ddd, J = 254.2, 6.4, 1.9 Hz, 1C, C_4'), 147.7 (ddd, J = 248.5, 11.6, 1.3 Hz, 1C, C_5 or C_5'), 147.6 (ddd, J = 246.8, 11.7, 1.4 Hz, 1C, C_5 or C_5'), 144.5 (ddd, J = 259.9, 14.4, 1.5 Hz, 1C, C_2'), 143.4 (ddd, J = 256.5, 14.8, 1.0 Hz, 1C, C_4), 140.9 (dd, J = 9.8, 1.2 Hz, 1C, C_1'), 135.5-135.4 (m, 1C, C_{10} or C_{10}'), 133.4-133.4 (m, 1C, C_{10} or C_{10}'), 132.8-132.7 (m, 1C, C8), 128.5-128.4 (m, 1C,

C8'), 124.3-124.2 (m, 2C, C9 & C9'), 123.9-123.7 (m, 2C, C7 & C7'), 119.6 (dd, $J = 21.0, 1.4$ Hz, 1C, C6), 119.2-119.1 (m, 1C, C1), 116.6 (dd, $J = 21.1, 1.3$ Hz, 1C, C6'), 115.5-115.3 (m, 1C, C3'), 113.7 (ddd, $J = 12.9, 8.6, 1.5$ Hz, 1C, C3), 99.4 (d, $J = 8.8$ Hz, 1C, OCH₂), 57.7 (s, 1C, OCH₃), 52.8 (s, 1C, CO₂Me), 33.9 (t, $J = 2.1$ Hz, 1C, C11) ppm.

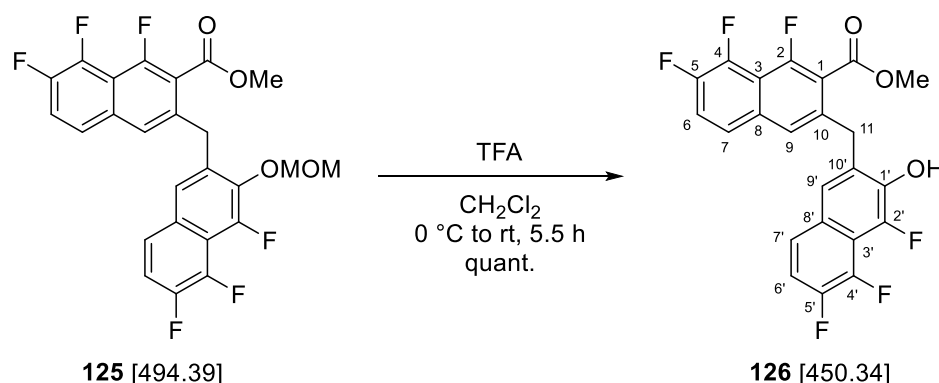
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; $\delta = -117.1$ (dd, $J = 58.5, 5.2$ Hz, 1F), -138.1 (dd, $J = 54.0, 4.5$ Hz, 1F), -139.6 (dd, $J = 17.6, 4.5$ Hz, 1F), -140.8 (dd, $J = 16.9, 3.9$ Hz, 1F), -144.2 (dd, $J = 57.9, 17.6$ Hz, 1F), -147.0 (dd, $J = 54.0, 17.6$ Hz, 1F) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₂₅H₁₆F₆O₄ [M]⁺: 494.09528, found: 494.09469.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu} = 2960$ (w), 2921 (w), 2850 (w), 1730 (m), 1648 (w), 1622 (m), 1579 (w), 1502 (w), 1477 (w), 1451 (m), 1403 (w), 1354 (s), 1260 (s), 1203 (w), 1156 (w), 1130 (w), 1102 (w), 1059 (m), 1040 (w), 938 (s), 890 (w), 875 (w), 858 (w), 798 (s), 767 (w), 734 (w), 705 (w), 680 (w), 602 (m), 459 (w) cm⁻¹.

m.p.: 145 °C (EtOAc).

6.3.14 Methyl-1,7,8-trifluoro-3-((4,5,6-trifluoro-3-hydroxynaphthalen-2-yl)methyl)-2-naphthoate (**126**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [μ L]
MOM-ether 125	[494.39]	-	1.00	0.19	92	-
TFA	[114.02]	[1.48]	5.00	0.93	106	71.7

TFA (0.07 mL, 0.93 mmol, 5.00 eq.) was added dropwise to a solution of MOM-ether **125** (92 mg, 0.19 mmol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (0.96 mL) at 0 °C and the resulting suspension was allowed to warm to rt over 5.5 h. The reaction was quenched with H₂O (5 mL) and extracted with EtOAc (3 \times 5 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NaHCO₃ (5 mL) and brine (5 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was filtered over a plug of silica which was

rinsed with toluene (20 mL). The solvent was removed under reduced pressure to give naphthol **126** (84 mg, 0.19 mmol, quant.) as pale yellow solid, which was used without further purification.

TLC: R_f = 0.15 (toluene).

^1H -NMR: 500 MHz, DMSO- d_6 ; δ = 10.52 (s, 1H, OH), 7.88-7.85 (m, 1H, H7), 7.76 (td, J = 9.5, 7.8 Hz, 1H, H6), 7.70 (s, 1H, H9), 7.68-7.65 (m, 1H, H7'), 7.43 (s, 1H, H9'), 7.39 (td, J = 9.6, 7.8 Hz, 1H, H6'), 4.29 (s, 2H, H11), 3.77 (s, 3H, CO₂Me) ppm.

^{13}C -NMR: 126 MHz, DMSO- d_6 ; δ = 164.8 (s, 1C, CO₂Me), 153.7 (ddd, J = 258.7, 6.6, 1.1 Hz, 1C, C2), 146.9 (ddd, J = 243.0, 11.2, 1.0 Hz, 1C, C4 or C5), 147.1 (dd, J = 245.4, 11.3 Hz, 1C, C4' or C5'), 143.3 (dd, J = 255.4, 15.0 Hz, 1C, C4), 142.7 (dd, J = 242.7, 6.2 Hz, 1C, C2'), 141.6 (dd, J = 251.3, 14.6 Hz, 1C, C4' or C5'), 141.4 (d, J = 13.0 Hz, 1C, C10'), 135.4-135.4 (m, 1C, C1'), 132.6 (d, J = 3.7 Hz, 1C, C8), 130.7-130.6 (m, 1C, C1), 125.6-125.5 (m, 1C, C3' or C8'), 125.2-125.1 (m, 1C, C7), 124.9-124.7 (m, 2C, C7' & C9), 124.5-124.4 (m, 1C, C9'), 119.8 (d, J = 20.8 Hz, 1C, C6), 119.2 (d, J = 15.0 Hz, 1C, C10), 114.4 (d, J = 20.9 Hz, 1C, C6'), 114.1-114.0 (m, 1C, C3' or C8'), 112.4-112.2 (m, 1C, C3), 52.9 (s, 1C, CO₂Me), 33.1 (s, 1C, C11) ppm.

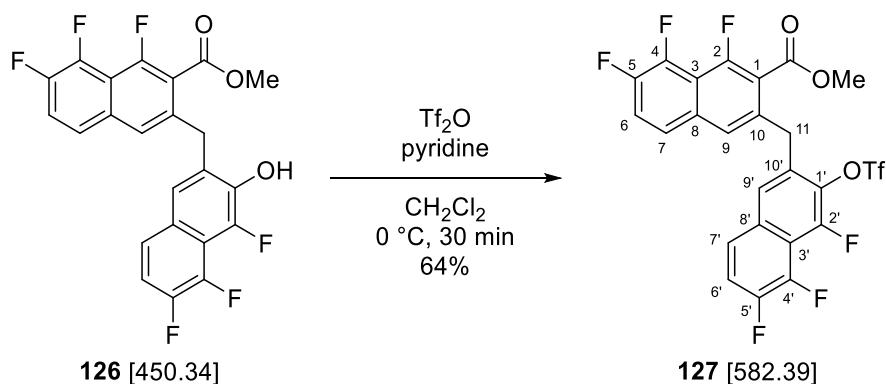
^{19}F -NMR: 283 MHz, DMSO- d_6 ; δ = -120.1 (dd, J = 55.3, 3.2 Hz, 1F), -140.2 (dd, J = 18.9, 3.2 Hz, 1F), -142.1 (dd, J = 18.9, 3.2 Hz, 1F), -146.4 (dd, J = 54.9, 18.7 Hz, 1F), -147.9 (d, J = 46.9 Hz, 1F), -150.6 (dd, J = 46.6, 18.6 Hz, 1F) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₂₃H₁₂F₆O₃ [M]⁺: 450.06906, found: 450.06944.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3082 (w), 2953 (w), 2920 (m), 2851 (w), 1719 (s), 1621 (s), 1579 (w), 1486 (w), 1465 (m), 1447 (w), 1350 (s), 1278 (w), 1258 (s), 1222 (w), 1173 (w), 1131 (m), 1101 (w), 1060 (w), 1041 (m), 1024 (w), 1001 (s), 967 (m), 946 (w), 892 (w), 877 (m), 839 (m), 803 (m), 761 (w), 723 (w), 709 (w), 670 (w), 649 (w), 617 (w), 592 (m), 539 (w), 512 (w), 475 (w), 459 (m), 426 (w) cm⁻¹.

m.p.: 132 °C (EtOAc).

6.3.15 Methyl-1,7,8-trifluoro-3-((4,5,6-trifluoro-3-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-naphthalen-2-yl)methyl)-2-naphthoate (127**)**



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [μ L]
naphthol 126	[450.34]	-	1.00	1.27	572	-
Tf ₂ O	[282.14]	[1.68]	1.20	1.52	429	256
pyridine	[79.10]	[0.98]	2.75	3.49	276	281

Tf₂O (256 μ L, 1.52 mmol, 1.20 eq.) was added dropwise to a solution of naphthol **126** (572 mg, 1.27 mmol, 1.00 eq.) and pyridine (281 μ L, 3.49 mmol, 2.75 eq.) in CH₂Cl₂ (20 mL) at 0 °C. The solution was stirred for 30 min at 0 °C before it was diluted with Et₂O (10 mL) and poured into sat. aq. NaHCO₃ (20 mL). The mixture was extracted with Et₂O (3 \times 20 mL) and the combined organic layers were washed with brine (20 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 10:1 \rightarrow 7:1) to obtain triflate **127** (475 mg, 816 μ mol, 64%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.42 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.58-7.54 (m, 1H, *H*7), 7.49-7.44 (m, 3H, *H*6, *H*7' & *H*9), 7.40 (td, *J* = 9.4, 7.0 Hz, 1H, *H*6'), 7.23 (s, 1H, *H*9'), 4.46 (s, 2H, *H*11), 3.77 (s, 3H, CO₂Me) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 165.3 (s, 1C, CO₂Me), 156.0 (ddd, *J* = 265.4, 6.5, 0.5 Hz, 1C, C2), 148.9 (ddd, *J* = 263.5, 6.1, 0.5 Hz, 1C, C2'), 148.1 (dd, *J* = 249.8, 11.7 Hz, 2C, C5 & C5'), 144.7 (ddd, *J* = 260.0, 15.1, 2.0 Hz, 1C, C4), 144.1 (ddd, *J* = 260.0, 15.1, 2.0 Hz, 1C, C4'), 133.6 (s, 1C, C1'), 133.5-133.4 (m, 1C, C10'), 132.9 (d, *J* = 3.9 Hz, 1C, C8), 132.4-132.3 (m, 1C, C10), 130.8-130.7 (m, 1C, C8'), 125.3-125.3 (m, 1C, C9), 125.0-124.9 (m, 1C, C9'), 124.5-124.3 (m, 1C, C7'), 124.2-124.1 (m, 1C, C7), 120.1 (d, *J* = 21.2 Hz, 1C, C6), 119.7 (d, *J* = 21.1 Hz, 1C, C6'), 118.8 (d, *J* = 14.2 Hz, 1C, C1), 118.7 (q, *J* = 320.9 Hz, 1C, CF₃), 114.8-

114.7 (m, 1C, C3'), 114.4-114.3 (m, 1C, C3), 53.0 (s, 1C, CO₂Me), 34.2 (t, *J* = 2.0 Hz, 1C, C11) ppm.

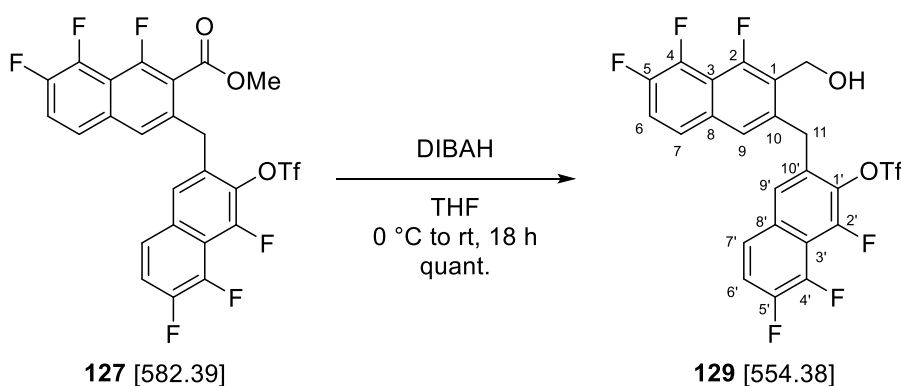
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -73.4 (d, *J* = 14.0 Hz, 3F, CF₃), -115.4 (dd, *J* = 59.1, 4.5 Hz, 1F), -130.5 (dq, *J* = 50.4, 14.2, 5.5 Hz, 1F), -138.2 (dd, *J* = 17.0, 5.1 Hz, 1F), -138.7 (dd, *J* = 17.1, 4.1 Hz, 1F), -143.7 (dd, *J* = 59.2, 17.3 Hz, 1F), -144.7 (dd, *J* = 51.8, 17.2 Hz, 1F) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calcd. for C₂₄H₁₁F₉O₅S [M]⁺: 582.01835, found: 582.01872.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 2918 (w), 2850 (w), 1734 (m), 1712 (w), 1638 (w), 1620 (m), 1581 (w), 1501 (w), 1486 (w), 1446 (w), 1411 (m), 1352 (s), 1265 (m), 1216 (s), 1181 (w), 1130 (s), 1080 (m), 1060 (w), 1044 (w), 1014 (w), 972 (w), 947 (w), 903 (w), 879 (s), 811 (m), 783 (w), 767 (w), 751 (m), 714 (w), 696 (w), 661 (w), 644 (w), 619 (s), 597 (w), 539 (w), 519 (w), 495 (m), 461 (w) cm⁻¹.

m.p.: 127 °C (EtOAc).

6.3.16 1,7,8-Trifluoro-3-((4,5,6-trifluoro-3-(hydroxymethyl)naphthalen-2-yl)methyl)-naphthalen-2-yl trifluoromethanesulfonate (**129**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
ester 127	[582.39]	1.00	0.75	438	-
DIBAH (1.2 M, toluene)	[142.22]	3.50	2.63	-	2.19

DIBAH (1.2 M in toluene, 1.57 mL, 1.88 mmol, 2.50 eq.) was added dropwise to a solution of ester **127** (438 mg, 752 μ mol, 1.00 eq.) in THF (3.5 mL) at 0 °C and the resulting solution was allowed to warm up to rt. Since the conversion was not complete after 8 h, further DIBAH (1.2 M in toluene, 0.62 mL, 0.75 mmol, 1.00 eq.) was added dropwise. 2 M aq. HCl (5 mL) was added after 22 h and the mixture was extracted with EtOAc (3 \times 10 mL). The combined organic layers were washed with brine (5 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was adsorbed onto silica

and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 5:1 → 3:1) to obtain alcohol **129** (415 mg, 749 μmol, quant.) as colorless semisolid.

TLC: R_f = 0.18 (toluene).

¹H-NMR: 500 MHz, DMSO-*d*₆; δ = 7.90-7.87 (m, 1H, *H*7'), 7.82-7.75 (m, 2H, *H*6' & *H*7), 7.66 (td, J = 9.4, 7.9 Hz, 1H, *H*6), 7.62 (s, 1H, *H*9'), 7.53 (s, 1H, *H*9), 5.32 (t, J = 5.4 Hz, 1H, OH), 4.64 (dd, J = 5.3, 2.6 Hz, 2H, CH₂OH), 4.56 (s, 2H, *H*11) ppm.

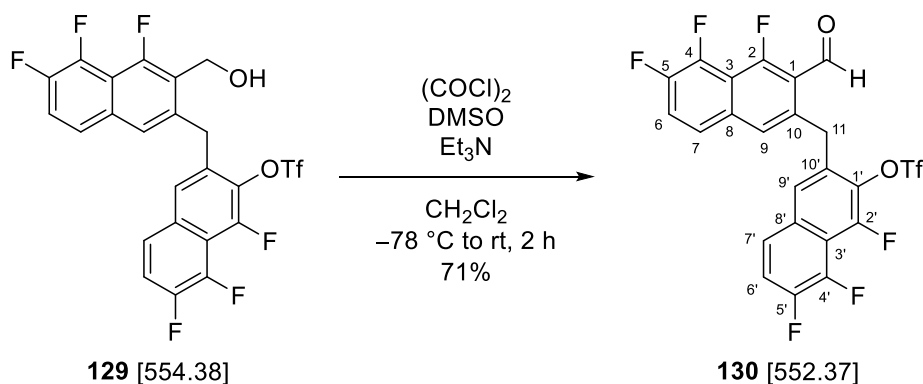
¹³C-NMR: 126 MHz, DMSO-*d*₆; δ = 154.0 (dd, J = 252.8, 6.1 Hz, 1C, C2), 147.8 (dd, J = 260.2, 6.2 Hz, 1C, C4'), 147.4 (dd, J = 247.9, 11.2 Hz, 1C, C5'), 146.9 (dd, J = 244.6, 11.7 Hz, 1C, C5), 143.0 (dd, J = 254.6, 14.9 Hz, 1C, C4), 142.8 (dd, J = 256.3, 15.4 Hz, 1C, C2'), 136.7-136.6 (m, 1C, C10), 133.2 (d, J = 12.0 Hz, 1C, C1'), 132.2-132.1 (m, 1C, C10'), 131.8-131.7 (m, 1C, C8), 130.9-130.8 (m, 1C, C8'), 125.9-125.8 (m, 1C, C9'), 125.8-125.6 (m, 1C, C7'), 125.0-124.9 (m, 1C, C7), 124.8 (d, J = 13.1 Hz, 1C, C1), 124.5-124.4 (m, 1C, C9), 119.8 (d, J = 20.8 Hz, 1C, C6'), 118.2 (d, J = 20.9 Hz, 1C, C6), 118.1 (q, J = 320.7 Hz, 1C, CF₃), 113.4-113.2 (m, 1C, C3'), 113.0 (dd, J = 14.3, 7.9 Hz, 1C, C3), 53.2 (d, J = 7.5 Hz, 1C, CH₂OH), 32.1 (t, J = 2.5 Hz, 1C, C11) ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, DMSO-*d*₆; δ = -73.5 (d, J = 12.8 Hz, 3F, CF₃), -124.0 (d, J = 56.3 Hz, 1F), -132.8 (dq, J = 49.7, 12.7, 4.7 Hz, 1F), -139.1 (dd, J = 18.7, 4.6 Hz, 1F), -141.1 (dd, J = 18.6, 3.5 Hz, 1F), -147.2 (dd, J = 59.7, 18.9 Hz, 1F), -147.4 (dd, J = 56.6, 18.7 Hz, 1F) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₂₃H₁₁F₉O₄S [M]⁺: 554.02343, found: 554.02395.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3409 (w), 2924 (w), 2855 (w), 1713 (w), 1626 (m), 1581 (w), 1504 (w), 1482 (m), 1419 (m), 1354 (s), 1264 (m), 1211 (s), 1131 (m), 1081 (s), 1045 (m), 1006 (w), 924 (w), 867 (s), 804 (w), 784 (m), 752 (m), 712 (w), 617 (s), 599 (w), 528 (w), 495 (m), 447 (w) cm⁻¹.

6.3.17 1,7,8-Trifluoro-3-((4,5,6-trifluoro-3-formylnaphthalen-2-yl)methyl)naphthalen-2-yl trifluoromethanesulfonate (130)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
alcohol 129	[554.38]	-	1.00	1.05	583	-
DMSO	[78.13]	[1.10]	3.00	3.15	246	0.22
oxalyl chloride	[126.93]	[1.48]	1.50	1.58	201	0.14
Et ₃ N	[101.19]	[0.73]	5.00	5.25	531	0.73

Oxalyl chloride (0.14 mL, 1.58 mmol, 1.50 eq.) was added to a solution of DMSO (0.22 mL, 3.15 mmol, 3.00 eq.) in CH₂Cl₂ (19 mL) at -78°C . The solution was stirred for 10 min before it was added to a suspension of alcohol **129** (583 mg, 1.05 mmol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (19 mL) at -78°C . The mixture was stirred for 30 min and Et₃N (0.73 mL, 5.25 mmol, 5.00 eq.) was added. After stirring for 30 min at -78°C the cooling bath was removed and the solution was stirred for additional 45 min at rt. H₂O (100 mL) was added and the mixture was extracted with EtOAc (3 x 50 mL). The combined organic layers were washed with brine (50 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 8:1 \rightarrow 5:1) to obtain aldehyde **130** (422 mg, 746 μmol , 71%) as off-white solid.

TLC: R_f = 0.31 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 10.63 (s, 1H, CHO), 7.60-7.54 (m, 2H, H6 & H7'), 7.43 (s, 1H, H9), 7.41-7.34 (m, 2H, H6' & H7), 7.06 (s, 1H, H9'), 4.69 (s, 2H, H11) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 187.9 (d, J = 15.1 Hz, 1C, CHO), 164.2 (ddd, J = 272.8, 6.8, 1.8 Hz, 1C, C2), 148.9 (ddd, J = 264.0, 7.0, 2.0 Hz, 1C, C2'), 148.2 (dd, J = 249.5, 11.5 Hz, 1C, C5 or C5'), 147.9 (ddd, J = 248.5, 11.5, 0.5 Hz, 1C, C5 or C5'), 144.9 (dd, J = 262.5, 14.6 Hz, 1C, C4), 144.2 (ddd, J = 260.0, 15.1, 2.0 Hz, 1C, C4'), 134.6-134.5 (m, 1C, C10), 134.4 (d, J = 6.0 Hz, 1C, C1), 133.9 (d, J = 13.0 Hz, 1C, C1'), 133.4-133.3 (m, 1C, C10'), 130.8-130.7 (m, 1C, C8'),

126.6-126.5 (m, 1C, C9), 124.4-124.1 (m, 2C, C7 & C7'), 123.8-123.7 (m, 1C, C9'), 121.8 (d, $J = 21.1$ Hz, 1C, C6), 119.5 (d, $J = 21.1$ Hz, 1C, C6'), 119.3-119.2 (m, 1C, C8), 118.8 (q, $J = 320.6$ Hz, 1C, CF₃), 114.8-114.6 (m, 1C, C3'), 114.5-114.3 (m, 1C, C3), 34.3 (t, $J = 2.0$ Hz, 1C, C11) ppm.

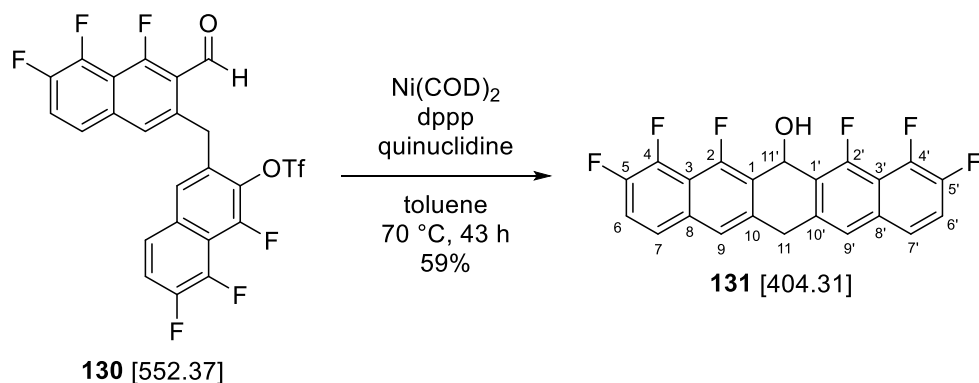
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; $\delta = -72.7$ (d, $J = 14.3$ Hz, 3F, CF₃), -121.5 (dd, $J = 62.4, 4.5$ Hz, 1F), -129.9 (dq, $J = 51.7, 14.0, 5.0$ Hz, 1F), -137.3 (dd, $J = 17.5, 4.5$ Hz, 1F), -138.0 (dd, $J = 16.9, 5.2$ Hz, 1F), -140.9 (dd, $J = 62.7, 17.2$ Hz, 1F), -144.1 (dd, $J = 52.0, 17.6$ Hz, 1F) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₂₃H₉F₉O₄S [M]⁺: 552.00778, found: 552.00840.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu} = 2923$ (w), 2853 (w), 1690 (s), 1639 (m), 1616 (w), 1582 (w), 1503 (w), 1486 (w), 1475 (m), 1446 (w), 1408 (m), 1358 (s), 1311 (w), 1268 (m), 1233 (w), 1217 (s), 1179 (w), 1157 (w), 1129 (m), 1082 (m), 1045 (m), 1007 (w), 976 (w), 961 (w), 897 (s), 884 (w), 816 (m), 784 (m), 748 (s), 694 (w), 665 (w), 646 (w), 614 (s), 600 (w), 574 (w), 532 (w), 505 (m), 451 (w), 437 (w) cm⁻¹.

m.p.: 194 °C (EtOAc).

6.3.18 3,4,5,7,8,9-Hexafluoro-6,13-dihydropentacen-6-ol (**131**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
aldehyde 130	[552.37]	1.00	54.3	30
Ni(COD) ₂	[275.06]	1.00	54.3	15
dppp	[412.46]	1.20	65.2	27
quinuclidine	[111.18]	1.00	54.3	6.3

Aldehyde **130** (30 mg, 54.3 μmol, 1.00 eq.), dppp (27 mg, 65.2 μmol, 1.20 eq.) and quinuclidine (6.3 mg, 54.3 μmol, 1.00 eq.) were evacuated and purged with argon (3 x). In a glovebox Ni(COD)₂ (15 mg, 54.3 μmol, 1.00 eq.) and toluene (0.55 mL) were added sequentially. The resulting

suspension was stirred at rt for 1 h before it was heated to 70 °C for 43 h. The mixture was filtered over a plug of celite which was rinsed with EtOAc (30 mL). The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 3:1 → 1:1) to obtain alcohol **131** (13 mg, 32.2 μmol, 59%) as pale orange solid.

TLC: $R_f = 0.57$ (*n*-pentane/EtOAc 1:1).

¹H-NMR: 500 MHz, acetone-*d*₆; $\delta = 7.82$ -7.78 (m, 4H, *H*7 & *H*7' & *H*9 & *H*9'), 7.58 (td, $J = 9.7, 7.5$ Hz, 2H, *H*6 & *H*6'), 6.84 (s, 1H, *H*11'), 4.58 (d, $J = 17.4$ Hz, 1H, *H*_a11), 4.27 (d, $J = 17.5$ Hz, 1H, *H*_b11), 3.79 (s, 1H, OH) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, acetone-*d*₆; $\delta = 154.8$ (ddd, $J = 256.0, 7.0, 2.0$ Hz, 2C, C2 & C2'), 148.0 (ddd, $J = 244.4, 12.0, 1.5$ Hz, 2C, C4 & C4'), 144.7 (ddd, $J = 255.7, 13.8, 1.3$ Hz, 2C, C5 & C5'), 138.0-137.9 (m, 2C, C1 & C1'), 133.3-133.2 (m, 2C, C8 & C8'), 125.4-125.2 (m, 2C, C7 & C7'), 124.0 (d, $J = 14.0$ Hz, 2C, C10 & C10'), 122.6-122.5 (m, 2C, C9 & C9'), 119.1 (dd, $J = 21.6, 1.5$ Hz, 2C, C6 & C6'), 114.1 (dd, $J = 14.1, 9.0$ Hz, 2C, C3 & C3'), 56.7 (t, $J = 7.0$ Hz, 1C, C11'), 35.1-35.0 (m, 1C, C11) ppm.

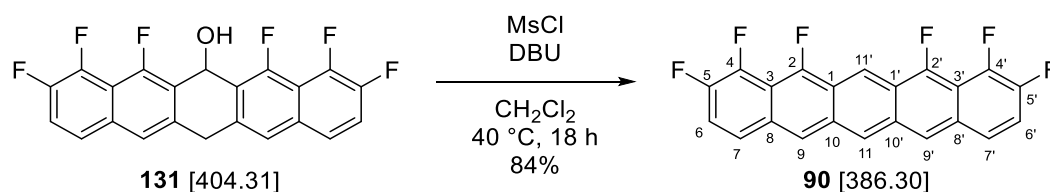
¹⁹F-NMR: 283 MHz, acetone-*d*₆; $\delta = -125.7$ (dd, $J = 56.6, 4.5$ Hz, 2F, F5 & F5'), -141.4 (dd, $J = 16.9, 3.9$ Hz, 2F, F2 & F2'), -146.1 (dd, $J = 55.9, 16.9$ Hz, 2F, F4 & F4') ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₂₂H₁₀F₆O [M]⁺: 404.06358, found: 404.06522.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu} = 3582$ (w), 3415 (w), 2936 (w), 1630 (s), 1582 (w), 1503 (w), 1480 (m), 1419 (w), 1349 (s), 1259 (m), 1173 (w), 1082 (m), 1038 (m), 1010 (w), 982 (w), 960 (w), 864 (m), 806 (m), 774 (w), 756 (w), 706 (w), 664 (w), 645 (w), 601 (m), 557 (w), 528 (w), 500 (w), 424 (w) cm⁻¹.

m.p.: 197 °C decomposition (EtOAc).

6.3.19 1,2,10,11,12,14-Hexafluoropentacene (F₆PEN, **90**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [μL]
alcohol 131	[404.31]	-	1.00	55.4	22	-
MsCl	[114.56]	[1.48]	3.00	166	19	12.8
DBU	[152.24]	[1.02]	5.00	277	42	41.3

Alcohol **131** (22 mg, 55.4 μmol, 1.00 eq.) was suspended in CH₂Cl₂ (1.4 mL) and DBU (41.3 μL, 277 μmol, 5.00 eq.) and MsCl (12.8 μL, 166 μmol, 3.00 eq.) were added sequentially at 0 °C. The reaction mixture was stirred at 40 °C for 18 h under exclusion of light. The precipitate was centrifuged (13000 rpm, 2 min) and successively washed with H₂O (2 x 1.0 mL), acetone (2 x 1.0 mL) and CH₂Cl₂ (2 x 1.0 mL) to obtain F₆PEN **90** (18 mg, 46.6 μmol, 84%) as dark blue solid.

¹H-NMR: 300 MHz, 368 K, naphthalene-*d*₈; δ = 9.42 (s, 1H, *H*11'), 7.91 (s, 1H, *H*11), 7.50 (s, 2H, *H*9 & *H*9'), 6.85-6.80 (m, 2H, *H*7 & *H*7'), 6.72-6.63 (m, 2H, *H*6 & *H*6') ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, 368 K, naphthalene-*d*₈; δ = -121.5 - -121.7 (m, 2F, *F*5 & *F*5'), -139.7 (dd, *J* = 15.2, 11.8 Hz, 2F, *F*2 & *F*2'), -145.5 (dd, *J* = 49.6, 11.8 Hz, 2F, *F*4 & *F*4') ppm.

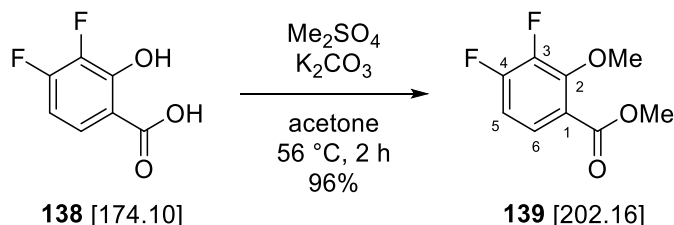
HR-MS: APCI(-); *m/z* calc. for C₂₂H₈F₆ [M]⁻: 386.0536, found: 386.0553.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 2962 (w), 1655 (s), 1621 (w), 1571 (w), 1549 (w), 1522 (w), 1468 (w), 1445 (m), 1407 (w), 1360 (s), 1298 (w), 1253 (s), 1175 (w), 1088 (w), 1045 (w), 1026 (s), 1005 (w), 893 (m), 874 (m), 856 (w), 797 (w), 779 (s), 694 (w), 663 (m), 582 (m), 511 (w), 490 (w) cm⁻¹.

m.p.: 291 °C decomposition (CH₂Cl₂).

6.4 Synthesis of F₅TET

6.4.1 Methyl 3,4-difluoro-2-methoxybenzoate (**139**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
salicylic acid 138	[174.10]	-	1.00	5.74	1.00	-
Me ₂ SO ₄	[126.13]	[1.33]	2.00	11.5	1.45	1.1
K ₂ CO ₃	[138.20]	-	3.00	17.2	2.38	-

Dimethylsulfate (1.1 mL, 11.5 mmol, 2.00 eq.) was added to a suspension of salicylic acid **138** (1.00 g, 5.74 mmol, 1.00 eq.) and K₂CO₃ (2.38 g, 17.2 mmol, 3.00 eq.) in acetone (35 mL). The suspension was stirred for 2 h at 56 °C, filtered through a pad of celite and rinsed with acetone (50 mL). Brine (50 mL) was added and the mixture was extracted with EtOAc (3 x 30 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure to obtain ester **139** (1.11 g, 5.50 mmol, 96%) as pale yellow oil, which could be used in the next step without further purification.

TLC: $R_f = 0.71$ (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; $\delta = 7.58$ (ddd, $J = 8.9, 6.0, 2.4$ Hz, 1H, *H*6), 6.93 (dt, $J = 9.1, 7.0$ Hz, 1H, *H*5), 4.02 (d, $J = 1.6$ Hz, 3H, *OMe*), 3.91 (s, 3H, *CO₂Me*) ppm.

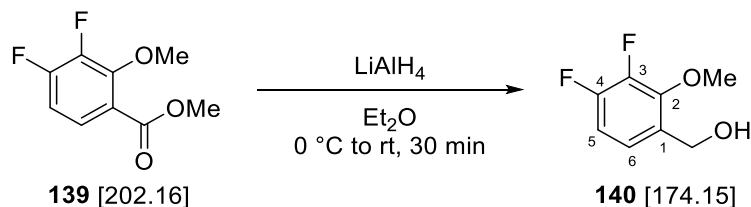
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; $\delta = 165.2$ (d, $J = 3.8$ Hz, 1C, *CO₂Me*), 154.0 (dd, $J = 255.9, 11.3$ Hz, 1C, *C*3), 150.1 (dd, $J = 8.9, 2.6$ Hz, 1C, *C*2), 145.2 (dd, $J = 250.3, 13.1$ Hz, 1C, *C*4), 126.2 (dd, $J = 9.3, 5.0$ Hz, 1C, *C*6), 121.8 (d, $J = 3.0$ Hz, 1C, *C*1), 111.6 (d, $J = 18.0$ Hz, 1C, *C*5), 62.6 (d, $J = 5.0$ Hz, 1C, *OMe*), 52.6 (s, 1C, *CO₂Me*) ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; $\delta = -129.1$ (d, $J = 19.6$ Hz, 1F, *F*3), -153.4 (d, $J = 19.5$ Hz, 1F, *F*4) ppm.

HR-MS: ESI(+); m/z calc. for C₉H₈F₂O₃Na [M+Na]⁺: 225.0334, found: 225.0340.

FT-IR: film; $\tilde{\nu} = 2960$ (w), 1730 (m), 1618 (w), 1503 (w), 1474 (m), 1426 (m), 1304 (w), 1267 (m), 1241 (w), 1202 (m), 1121 (w), 1096 (w), 1061 (s), 1006 (w), 953 (m), 915 (w), 891 (w), 798 (m), 784 (w), 736 (w), 690 (w), 642 (w) cm⁻¹.

6.4.2 (3,4-Difluoro-2-methoxyphenyl)methanol (**140**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]
ester 139	[202.16]	1.00	4.21	851
LiAlH ₄	[37.95]	1.10	4.63	176

LiAlH₄ (176 mg, 4.63 mmol, 1.10 eq.) was added to a solution of ester **139** (851 mg, 4.21 mmol, 1.00 eq.) in Et₂O (20 mL) at 0 °C. The suspension was stirred at rt for 30 min and then carefully acidified to pH = 1 using 2 M aq. HCl at 0 °C. The mixture was extracted with Et₂O (4 x 50 mL) and the combined organic layers were washed with brine (30 mL) and dried over MgSO₄. The solvent was carefully removed at 100 mbar and the crude alcohol **140** was used in the next step without further purification.

TLC: R_f = 0.25 (*n*-pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.04-7.01 (m, 1H, *H*6), 6.87-6.82 (m, 1H, *H*5), 4.64 (s, 2H, CH₂OH), 4.03 (d, *J* = 2.6 Hz, 3H, OMe) ppm.

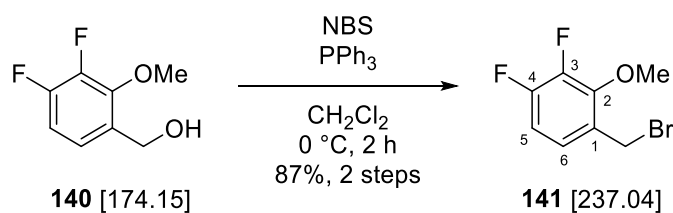
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 151.4 (dd, *J* = 248.4, 11.5 Hz, 1C, *C*3), 146.8 (d, *J* = 6.0 Hz, 1C, *C*2), 143.9 (dd, *J* = 249.2, 13.8 Hz, 1C, *C*4), 129.9 (d, *J* = 4.2 Hz, 1C, *C*1), 122.9 (dd, *J* = 9.4, 4.0 Hz, 1C, *C*6), 110.9 (d, *J* = 17.1 Hz, 1C, *C*5), 61.7 (d, *J* = 7.0 Hz, OMe), 61.0 (d, *J* = 2.3 Hz, 1C, CH₂OH) ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -136.4 (d, *J* = 19.0 Hz, 1F, *F*3), -154.9 (d, *J* = 19.2 Hz, 1F, *F*4) ppm.

HR-MS: APCI(-); *m/z* calc. for C₈H₇F₂O₂ [M-H]⁻: 173.0420, found: 173.0425.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3348 (w), 2932 (w), 2852 (w), 1621 (m), 1503 (m), 1477 (s), 1431 (m), 1372 (w), 1296 (m), 1242 (w), 1187 (w), 1151 (w), 1069 (s), 1049 (w), 1020 (w), 955 (w), 927 (m), 808 (s), 775 (w), 739 (w), 670 (w), 630 (w), 508 (w) cm⁻¹.

6.4.3 1-(Bromomethyl)-3,4-difluoro-2-methoxybenzene (**141**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [g]
benzyl alcohol 140	[174.15]	1.00	~4.21	crude
PPh ₃	[262.28]	2.00	8.42	2.21
NBS	[177.99]	2.00	8.42	1.50

PPh₃ (2.21 g, 8.42 mmol, 2.00 eq.) and NBS (1.50 g, 8.42 mmol, 2.00 eq.) were added sequentially to a solution of crude benzyl alcohol **140** (~4.21 mmol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (20 mL) at 0 °C. The solution was stirred for 90 min at 0 °C before H₂O (50 mL) was added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 × 60 mL) and the combined organic layers were washed with brine (30 mL), dried over MgSO₄ and filtered over a short plug of silica. The solvent was carefully removed at 100 mbar and the crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/Et₂O 49:1) to give benzyl bromide **141** (869 mg, 3.67 mmol, 87% over two steps) as colorless liquid.

TLC: $R_f = 0.59$ (*n*-pentane/EtOAc 20:1).

¹H-NMR: 250 MHz, CDCl₃; $\delta = 7.09$ -7.02 (m, 1H, *H*6), 6.84 (dt, $J = 9.1, 7.2$ Hz, 1H, *H*5), 4.48 (s, 2H, CH₂Br), 4.09 (d, $J = 2.4$ Hz, 3H, *OMe*) ppm.

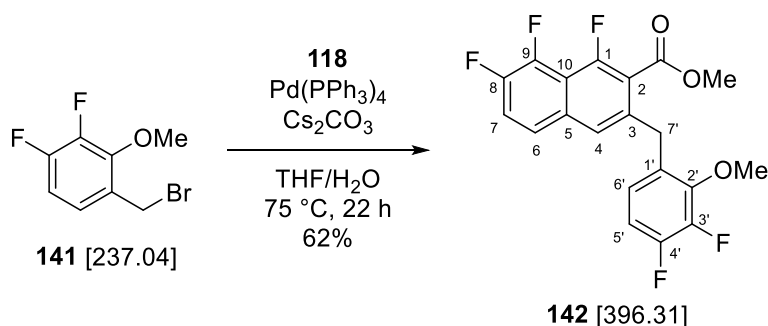
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; $\delta = 151.9$ (dd, $J = 251.0, 11.4$ Hz, 1C, *C*3), 147.4 (dd, $J = 7.0, 2.0$ Hz, 1C, *C*2), 144.3 (dd, $J = 249.7, 14.0$ Hz, 1C, *C*4), 127.6-127.5 (m, 1C, *C*1), 124.9 (dd, $J = 8.6, 4.0$ Hz, 1C, *C*6), 111.3 (d, $J = 17.5$ Hz, 1C, *C*5), 61.7 (d, $J = 7.0$ Hz, 1C, *OMe*), 27.4 (d, $J = 3.2$ Hz, 1C, CH₂Br) ppm.

¹⁹F-NMR: 235 MHz, CDCl₃; $\delta = -134.5$ (d, $J = 19.1$ Hz, 1F, *F*3), -154.0 (d, $J = 19.1$ Hz, 1F, *F*4) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₈H₇BrF₂O [M]⁺: 235.96483, found: 235.96521.

FT-IR: film; $\tilde{\nu} = 2944$ (w), 2842 (w), 1621 (w), 1505 (s), 1481 (m), 1433 (m), 1306 (m), 1246 (m), 1214 (w), 1188 (w), 1155 (w), 1126 (w), 1062 (s), 984 (w), 950 (w), 809 (w), 768 (w), 745 (w), 667 (w), 639 (w), 597 (w), 572 (w), 536 (w), 471 (w) cm⁻¹.

6.4.4 Methyl 3-(3,4-difluoro-2-methoxybenzyl)-1,7,8-trifluoro-2-naphthoate (**142**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [g]
benzyl bromide 141	[237.04]	1.00	3.57	0.85
boronic ester 118 (79wt%)	[366.14]	1.12	3.99	1.85
$\text{Pd(PPh}_3)_4$	[1155.59]	0.03	0.11	0.13
Cs_2CO_3	[325.82]	3.00	10.7	3.49

Benzyl bromide **141** (847 mg, 3.57 mmol, 1.00 eq.), boronic ester **118** (79wt%, 1.85 g, 3.99 mmol, 1.12 eq.), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (127 mg, 0.11 mmol, 0.03 eq.) and Cs_2CO_3 (3.49 g, 10.7 mmol, 3.00 eq.) were suspended in THF (32 mL) and degassed H_2O (3.2 mL). The resulting mixture was degassed and purged with argon (3 x) and stirred at $75\text{ }^\circ\text{C}$ for 22 h before H_2O (50 mL) and brine (20 mL) were added. The mixture was extracted with EtOAc ($2 \times 90\text{ mL}$) and the combined organic layers were washed with brine (40 mL) and dried over MgSO_4 . The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 19:1) to give diarylmethane **142** (875 mg, 2.21 mmol, 62%) as pale brown solid.

TLC: $R_f = 0.22$ (*n*-pentane/EtOAc 20:1).

$^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 7.50\text{--}7.47$ (m, 1H, *H*6), 7.39 (dt, $J = 9.4, 7.1\text{ Hz}$, 1H, *H*7), 7.29 (s, 1H, *H*4), 6.81 (dt, $J = 9.1, 7.1\text{ Hz}$, 1H, *H*5'), 6.77–6.74 (m, 1H, *H*6'), 4.14 (s, 2H, *H*7'), 3.89 (s, 3H, CO_2Me), 3.85 (d, $J = 2.3\text{ Hz}$, 3H, OMe) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: 126 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 165.8$ (s, 1C, CO_2Me), 155.2 (ddd, $J = 262.5, 6.9, 1.8\text{ Hz}$, 1C, *C*1), 150.7 (dd, $J = 248.3, 12.1\text{ Hz}$, 1C, *C*3'), 147.7 (ddd, $J = 248.5, 12.6, 0.6\text{ Hz}$, 1C, *C*8), 147.2 (dd, $J = 7.5, 1.1\text{ Hz}$, 1C, *C*2'), 144.5 (ddd, $J = 259.2, 13.5, 1.0\text{ Hz}$, 1C, *C*9), 144.4 (dd, $J = 249.0, 13.9\text{ Hz}$, 1C, *C*4'), 136.3 (s, 1C, *C*3), 132.8 (d, $J = 4.3\text{ Hz}$, 1C, *C*10), 128.4 (d, $J = 3.2\text{ Hz}$, 1C, *C*1'), 124.5 (dd, $J = 8.6, 3.3\text{ Hz}$, 1C, *C*6'), 124.0–123.8 (m, 2C, *C*4 & *C*6), 119.6 (d, $J = 21.1\text{ Hz}$, 1C, *C*7), 119.3 (d, $J = 15.4\text{ Hz}$, 1C, *C*2), 113.6 (dd, $J = 12.2, 9.1\text{ Hz}$, 1C, *C*5), 110.9 (d, $J = 17.1\text{ Hz}$,

1C, C5'), 61.3 (d, $J = 7.0$ Hz, 1C, OMe), 52.9 (s, 1C, CO₂Me), 33.2 (s, 1C, C7') ppm.

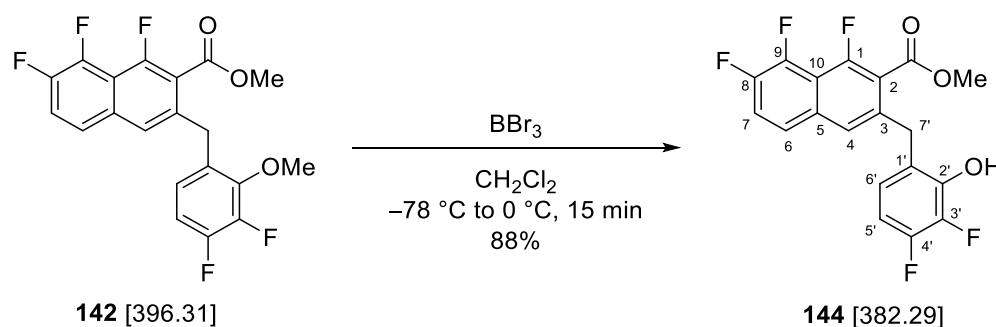
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; $\delta = -116.4$ (dd, $J = 57.7, 4.4$ Hz, 1F, F8), -137.3 (d, $J = 19.4$ Hz, 1F, F3'), -138.6 (dd, $J = 17.3, 4.5$ Hz, 1F, F1), -143.1 (dd, $J = 57.6, 17.3$ Hz, 1F, F9), -154.1 (d, $J = 19.3$ Hz, 1F, F4') ppm.

HR-MS: ESI(+); m/z calc. for C₂₀H₁₃F₅O₃Na [M+Na]⁺: 419.0677, found: 419.0682.

FT-IR: film; $\tilde{\nu} = 2954$ (w), 2841 (w), 1730 (s), 1649 (w), 1620 (m), 1581 (w), 1501 (s), 1476 (m), 1450 (w), 1432 (w), 1360 (m), 1260 (s), 1200 (w), 1176 (w), 1151 (w), 1130 (m), 1060 (s), 1002 (w), 949 (m), 881 (w), 802 (m), 769 (w), 742 (w), 712 (w), 687 (w), 651 (w), 604 (m), 553 (w), 505 (w), 448 (w) cm⁻¹.

m.p.: 69 °C (Et₂O).

6.4.5 Methyl 3-(3,4-difluoro-2-hydroxybenzyl)-1,7,8-trifluoro-2-naphthoate (**144**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [mL]
anisole 142	[396.31]	1.00	50.5	20	-
BBr ₃ (1.0 M, CH ₂ Cl ₂)	[250.54]	2.00	101	-	0.10

BBr₃ (1.0 M in CH₂Cl₂, 0.10 mL, 101 μmol, 2.00 eq.) was added to a solution of anisole **142** (20 mg, 50.5 μmol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (1.0 mL) at -78 °C and the resulting solution was stirred at this temperature for 5 min. The mixture was allowed to warm up to 0 °C and stirred for further 10 min. The reaction was quenched with H₂O (10 mL) and the mixture was extracted with CH₂Cl₂ (4 x 10 mL). The combined organic layers were washed with brine (10 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 7:1) to give phenol **144** (17 mg, 44.5 μmol, 88%) as colorless solid.

TLC: $R_f = 0.33$ (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, acetone-*d*₆; δ = 9.20 (s, 1H, OH), 7.81-7.78 (m, 1H, *H*6), 7.66-7.60 (m, 2H, *H*4 & *H*7), 6.88-6.84 (m, 1H, *H*6'), 6.78-6.73 (m, 1H, *H*5'), 4.20 (s, 2H, *H*7'), 3.90 (s, 3H, CO₂Me) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, acetone-*d*₆; δ = 166.0 (s, 1C, CO₂Me), 155.2 (ddd, *J* = 259.6, 6.4, 0.6 Hz, 1C, *C*1), 150.8 (dd, *J* = 244.5, 11.0 Hz, 1C, *C*3'), 148.4 (ddd, *J* = 245.4, 11.5, 0.6 Hz, 1C, *C*8), 145.2-145.0 (m, 1C, *C*2'), 144.9 (ddd, *J* = 256.8, 15.0, 0.6 Hz, 1C, *C*9), 141.3 (dd, *J* = 239.2, 14.6 Hz, 1C, *C*4'), 137.2 (s, 1C, *C*3), 133.9 (d, *J* = 4.0 Hz, 1C, *C*10), 125.9 (dd, *J* = 8.3, 3.8 Hz, 1C, *C*6'), 125.8-125.6 (m, 1C, *C*1'), 125.3 (m, 1C, *C*6), 125.0-124.9 (m, 1C, *C*4), 120.7 (d, *J* = 14.9 Hz, 1C, *C*2), 120.3 (dd, *J* = 20.7, 1.1 Hz, 1C, *C*7), 113.8 (dd, *J* = 12.1, 9.2 Hz, 1C, *C*5), 107.9 (d, *J* = 17.2 Hz, 1C, *C*5'), 53.1 (s, 1C, CO₂Me), 33.3 (s, 1C, *C*7') ppm.

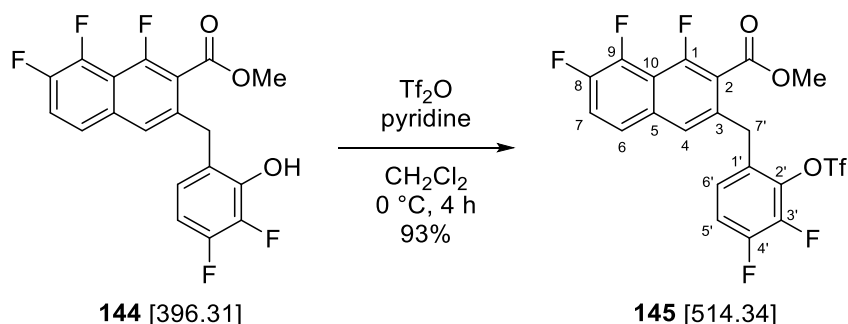
¹⁹F-NMR: 283 MHz, acetone-*d*₆; δ = -120.1 (dd, *J* = 57.0, 4.1 Hz, 1F, *F*8), -141.3 (dd, *J* = 16.9, 3.9 Hz, 1F, *F*1), -141.4 (d, *J* = 19.5 Hz, 1F, *F*3'), -146.6 (dd, *J* = 57.9, 16.9 Hz, 1F, *F*9), -162.9 - -163.0 (m, 1F, *F*4') ppm.

HR-MS: ESI(+); *m/z* calc. for C₁₉H₁₁F₅O₃Na [M+Na]⁺: 405.0521, found: 405.0532.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3576 (w), 3390 (w), 2957 (w), 2853 (w), 1720 (m), 1649 (w), 1621 (m), 1581 (w), 1510 (m), 1479 (s), 1450 (w), 1360 (s), 1281 (w), 1262 (s), 1204 (w), 1177 (w), 1149 (w), 1132 (m), 1061 (w), 1045 (s), 990 (w), 957 (m), 914 (w), 882 (w), 799 (m), 769 (w), 737 (w), 713 (w), 686 (w), 649 (w), 602 (m), 552 (w), 513 (w), 483 (w), 449 (w) cm⁻¹.

m.p.: 184 °C (EtOAc).

6.4.6 Methyl 3-(3,4-difluoro-2-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)benzyl)-1,7,8-trifluoro-2-naphthoate (**145**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [μ mol]	m [mg]	V [mL]
phenol 144	[396.31]	-	1.00	228	87	-
Tf ₂ O	[282.14]	[1.68]	1.20	273	77	0.05
pyridine	[79.10]	[0.98]	2.75	627	50	0.05

Tf₂O (0.05 mL, 273 μ mol, 1.20 eq.) was added dropwise to a solution of phenol **144** (87 mg, 228 μ mol, 1.00 eq.) and pyridine (0.05 mL, 627 μ mol, 2.75 eq.) in CH₂Cl₂ (2.1 mL) at 0 °C. The solution was stirred for 4 h at 0 °C before sat. aq. NaHCO₃ (10 mL) was added. The mixture was extracted with EtOAc (3 x 15 mL) and the combined organic layers were washed with 2 M aq. HCl (10 mL) and brine (10 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 7:1) to obtain triflate **145** (109 mg, 212 μ mol, 93%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.51 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.55-7.53 (m, 1H, *H*6), 7.45 (dt, J = 9.4, 7.1 Hz, 1H, *H*7), 7.39 (s, 1H, *H*4), 7.13 (dt, J = 9.0, 7.4 Hz, 1H, *H*5'), 6.84-6.80 (m, 1H, *H*6'), 4.30 (s, 2H, *H*7'), 3.85 (s, 3H, CO₂Me) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 165.3 (s, 1C, CO₂Me), 155.9 (ddd, J = 264.9, 7.6, 0.3 Hz, 1C, *C*1), 149.9 (dd, J = 252.5, 10.9 Hz, 1C, *C*3'), 148.0 (dd, J = 249.1, 12.4 Hz, 1C, *C*8), 144.7 (ddd, J = 260.5, 14.9, 0.5 Hz, 1C, *C*9), 143.5 (dd, J = 256.3, 15.4 Hz, 1C, *C*4'), 136.1 (dd, J = 11.5, 2.0 Hz, 1C, *C*1'), 133.6 (s, 1C, *C*3), 132.8 (d, J = 4.0 Hz, 1C, *C*10), 130.5 (m, 1C, *C*2'), 125.2 (dd, J = 7.5, 4.1 Hz, 1C, *C*6'), 125.0 (m, 1C, *C*4), 124.1-124.0 (m, 1C, *C*6), 120.1 (d, J = 21.1 Hz, 1C, *C*7), 118.8 (d, J = 14.3 Hz, 1C, *C*2), 118.6 (q, J = 320.6 Hz, 1C, CF₃), 117.0 (d, J = 16.0 Hz, 1C, *C*5'), 114.3-114.2 (m, 1C, *C*5), 53.0 (s, 1C, CO₂Me), 33.4 (s, 1C, *C*7') ppm.

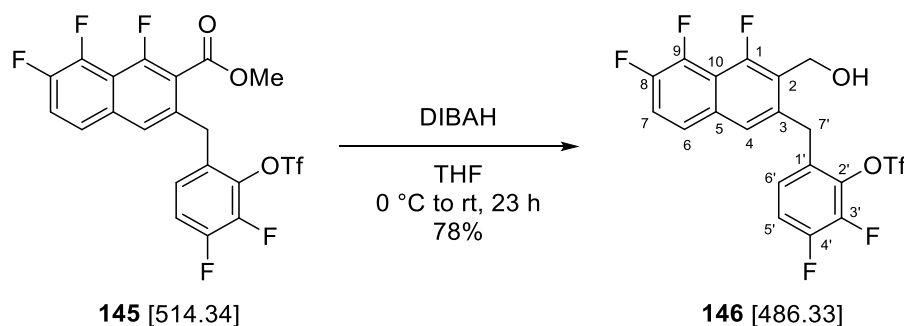
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -72.3 (d, J = 13.0 Hz, 3F, CF₃), -114.4 (dd, J = 58.5, 3.9 Hz, 1F, F8), -134.1 (d, J = 20.8 Hz, 1F, F3'), -137.5 (dd, J = 16.9, 5.2 Hz, 1F, F1), -142.5 (dd, J = 59.2, 16.9 Hz, 1F, F9), -147.0 - -147.3 (m, 1F, F4') ppm.

HR-MS: APCI(+); m/z calc. for C₂₀H₁₀F₈O₅SNa [M+Na]⁺: 537.0013, found: 537.0039.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 2959 (w), 1731 (m), 1649 (w), 1622 (m), 1582 (w), 1511 (m), 1458 (w), 1424 (m), 1362 (m), 1263 (w), 1213 (s), 1178 (w), 1131 (s), 1063 (m), 1024 (m), 1001 (w), 962 (w), 947 (w), 922 (w), 884 (w), 822 (s), 766 (w), 738 (w), 713 (w), 674 (w), 655 (w), 632 (w), 596 (m), 515 (w), 498 (w), 448 (w) cm⁻¹.

m.p.: 111 °C (EtOAc).

6.4.7 2,3-Difluoro-6-((4,5,6-trifluoro-3-(hydroxymethyl)naphthalen-2-yl)methyl)phenyl trifluoromethanesulfonate (**146**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [mL]
ester 145	[514.34]	1.00	175	90	-
DIBAH (1.0 M, toluene)	[142.22]	3.50	613	-	0.61

DIBAH (1.0 M in toluene, 0.44 mL, 437 μmol, 2.50 eq.) was added dropwise to a solution of ester **145** (90 mg, 175 μmol, 1.00 eq.) in THF (1.0 mL) at 0 °C and the resulting solution was stirred at rt. To achieve full conversion, further DIBAH (0.09 mL, 87.5 μmol, 0.50 eq.) was added after 2.5 h and 4 h respectively. After stirring for 20 h the reaction was quenched with H₂O (20 mL) and acidified using 2 M aq. HCl (5 mL). The mixture was extracted with EtOAc (4 x 25 mL) and the combined organic layers were washed with brine (20 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 5:1) to obtain alcohol **146** (66 mg, 136 μmol, 78%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.32 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.49-7.46 (m, 1H, *H*6), 7.37 (dt, *J* = 9.5, 7.1 Hz, 1H, *H*7), 7.26 (s, 1H, *H*4), 7.14 (dt, *J* = 9.0, 7.4 Hz, 1H, *H*5'), 6.83-6.79 (m, 1H, *H*6'), 4.85 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H, CH₂OH), 4.40 (s, 2H, *H*7') ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 155.9 (ddd, *J* = 257.0, 7.3, 1.2 Hz, 1C, *C*1), 150.0 (dd, *J* = 251.6, 11.2 Hz, 1C, *C*3'), 147.8 (ddd, *J* = 247.7, 11.8, 0.4 Hz, 1C, *C*8), 144.4 (ddd, *J* = 259.4, 14.7, 0.5 Hz, 1C, *C*9), 143.6 (dd, *J* = 256.4, 15.5 Hz, 1C, *C*4'), 136.2 (dd, *J* = 10.7, 2.8 Hz, 1C, *C*1'), 136.0 (d, *J* = 1.8 Hz, 1C, *C*3), 132.2 (d, *J* = 4.4 Hz, 1C, *C*10), 131.0-130.9 (m, 1C, *C*2'), 125.1 (dd, *J* = 7.2, 4.2 Hz, 1C, *C*6'), 124.7-124.6 (m, 1C, *C*4), 124.0-123.8 (m, 1C, *C*6), 123.4 (d, *J* = 13.2 Hz, 1C, *C*2), 118.7 (dd, *J* = 21.2, 1.8 Hz, 1C, *C*7), 118.7 (q, *J* = 320.7 Hz, 1C, CF₃), 117.1 (d, *J* = 16.7 Hz, 1C, *C*5'), 114.4 (ddd, *J* = 14.7, 9.0, 1.2 Hz, 1C, *C*5), 55.3 (d, *J* = 9.1 Hz, 1C, CH₂OH), 32.4 (s, 1C, *C*7') ppm.

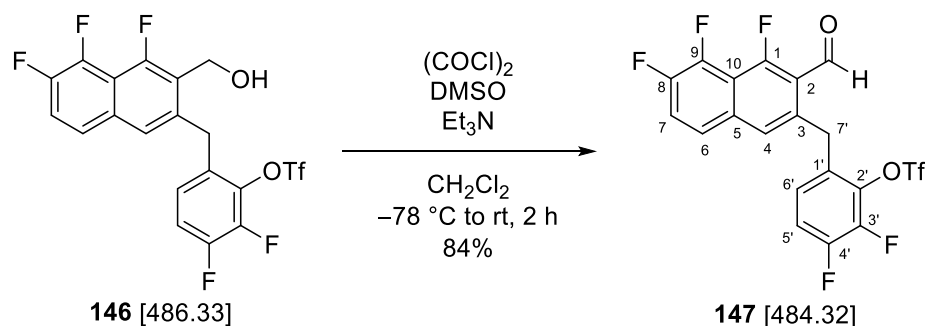
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -72.7 (d, *J* = 14.3 Hz, 3F, CF₃), -121.3 (dd, *J* = 59.6, 4.2 Hz, 1F, *F*8), -134.7 (d, *J* = 19.2 Hz, 1F, *F*3'), -139.3 (dd, *J* = 16.9, 4.5 Hz, 1F, *F*1), -144.3 (dd, *J* = 59.2, 16.9 Hz, 1F, *F*9), -147.4 - -147.7 (m, 1F, *F*4') ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₁₉H₁₀F₈O₄S [M]⁺: 486.01720, found: 486.01775.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3609 (w), 3380 (w), 2923 (w), 1626 (m), 1582 (w), 1511 (m), 1477 (w), 1460 (w), 1421 (m), 1356 (m), 1299 (w), 1262 (w), 1216 (s), 1133 (s), 1083 (m), 1039 (w), 1015 (s), 964 (w), 922 (w), 885 (w), 824 (s), 764 (w), 737 (w), 713 (w), 669 (w), 632 (w), 600 (m), 516 (w), 496 (w) cm⁻¹.

m.p.: 83 °C (EtOAc).

6.4.8 2,3-Difluoro-6-((4,5,6-trifluoro-3-formylnaphthalen-2-yl)methyl)phenyltrifluoromethanesulfonate (147**)**



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [μL]
alcohol 146	[450.35]	-	1.00	90.5	44	-
DMSO	[78.13]	[1.10]	3.00	271	21	19.2
oxalyl chloride	[126.93]	[1.48]	1.50	136	17	11.7
Et_3N	[101.19]	[0.73]	5.00	453	46	62.8

Oxalyl chloride (11.7 μL, 136 μmol, 1.50 eq.) was added to a solution of DMSO (19.2 μL, 271 μmol, 3.00 eq.) in CH_2Cl_2 (1.6 mL) at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. The solution was stirred for 10 min before it was added to a suspension of alcohol **146** (44 mg, 90.5 μmol, 1.00 eq.) in CH_2Cl_2 (1.6 mL) at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. The mixture was stirred for 30 min and Et_3N (62.8 μL, 453 μmol, 5.00 eq.) was added. After stirring for 30 min at $-78\text{ }^\circ\text{C}$ the cooling bath was removed and the solution was stirred for additional 15 min at rt. H_2O (20 mL) and brine (10 mL) were added and the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 25 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL) and dried over MgSO_4 . The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/ EtOAc 10:1) to obtain aldehyde **147** (37 mg, 76.4 μmol, 84%) as off-white solid.

TLC: $R_f = 0.62$ (*n*-pentane/ EtOAc 5:1).

$^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 10.63$ (s, 1H, *CHO*), 7.57-7.54 (m, 2H, *H6* & *H7*), 7.34 (s, 1H, *H4*), 7.10-7.05 (m, 1H, *H5'*), 6.70-6.66 (m, 1H, *H6'*), 4.55 (s, 2H, *H7'*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$: 126 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 188.0$ (d, $J = 19.4$ Hz, 1C, *CHO*), 164.2 (ddd, $J = 272.6, 7.1, 1.7$ Hz, 1C, *CI*), 149.8 (dd, $J = 251.3, 11.0$ Hz, 1C, *C3'*), 148.1 (dd, $J = 250.0, 12.0$ Hz, 1C, *C8*), 144.8 (dd, $J = 262.6, 14.5$ Hz, 1C, *C9*), 143.6 (dd, $J = 256.0, 15.5$ Hz, 1C, *C4'*), 136.3 (dd, $J = 11.1, 2.5$ Hz, 1C, *CI'*), 134.7 (s, 1C, *C3*), 134.3 (d, $J = 6.3$ Hz, 1C, *CI0*), 131.1 (dd, $J = 4.2, 2.1$ Hz, 1C, *C2'*), 126.2 (m, 1C, *C4*), 124.3-124.2 (m, 2C, *C6* & *C6'*), 121.8 (d, $J = 20.7$ Hz, 1C, *C7*), 119.3 (s, 1C, *C2*),

118.7 (q, $J = 320.6$ Hz, 1C, CF_3), 116.8 (d, $J = 17.0$ Hz, 1C, $C5'$), 114.3-114.2 (m, 1C, $C5$), 33.6 (s, 1C, $C7'$) ppm.

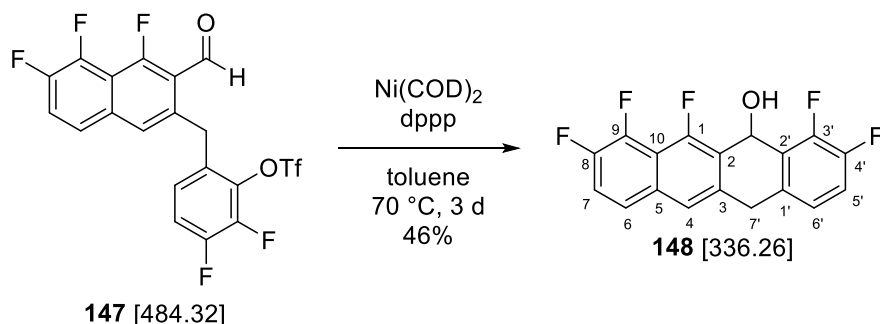
^{19}F -NMR: 283 MHz, $CDCl_3$; $\delta = -72.4$ (d, $J = 13.0$ Hz, 3F, CF_3), -121.1 (dd, $J = 63.1$, 4.0 Hz, 1F, $F8$), -134.8 (d, $J = 20.8$ Hz, 1F, $F3'$), -136.8 (dd, $J = 16.7$, 3.7 Hz, 1F, $F1$), -140.5 (dd, $J = 63.1$, 17.0 Hz, 1F, $F9$), -147.1 - -147.3 (m, 1F, $F4'$) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for $C_{19}H_8F_8O_4S$ $[M]^+$: 484.00155, found: 484.00151.

FT-IR: film; $\tilde{\nu} = 3090$ (w), 2895 (w), 1694 (s), 1649 (w), 1614 (m), 1583 (w), 1511 (m), 1473 (m), 1423 (m), 1360 (m), 1299 (m), 1265 (w), 1215 (s), 1134 (s), 1085 (m), 1047 (w), 1022 (m), 1001 (w), 961 (w), 923 (w), 890 (w), 824 (s), 789 (w), 765 (w), 737 (w), 704 (w), 674 (w), 657 (w), 632 (w), 600 (m), 515 (w), 499 (w), 442 (w) cm^{-1} .

m.p.: 134 °C (EtOAc).

6.4.9 3,4,6,7,8-Pentafluoro-5,12-dihydrotetracen-5-ol (**148**)



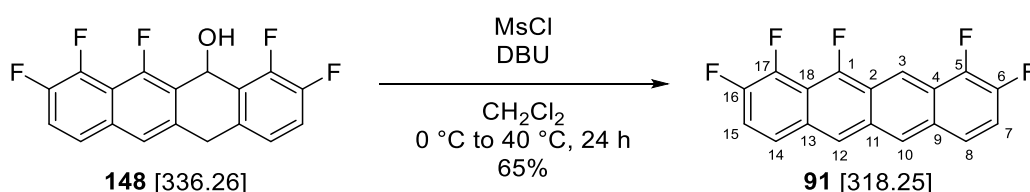
compound	M [g/mol]	eq.	n [μ mol]	m [mg]
aldehyde 147	[484.32]	1.00	103	50
$Ni(COD)_2$	[275.06]	1.00	103	28
dppp	[412.46]	1.20	124	51

Aldehyde **147** (50 mg, 103 μ mol, 1.00 eq.) and dppp (51 mg, 124 μ mol, 1.20 eq.) were evacuated and purged with argon (3 x). In a glovebox $Ni(COD)_2$ (28 mg, 103 μ mol, 1.00 eq.) and toluene (1.4 mL) were added sequentially. The suspension was stirred at 70 °C for 3 d before it was diluted with EtOAc (20 mL). The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 3:1) to obtain alcohol **148** (16 mg, 47.6 μ mol, 46%) as pale yellow solid.

TLC: $R_f = 0.27$ (*n*-pentane/EtOAc 3:1).

- ¹H-NMR:** 500 MHz, acetone-*d*₆; δ = 7.81-7.77 (m, 2H, *H*4 & *H*6), 7.60-7.54 (m, 1H, *H*7), 7.31-7.27 (m, 2H, *H*5' & *H*6'), 6.65 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, *CHOH*), 4.40 (d, *J* = 18.2 Hz, 1H, *H*_a7'), 4.17 (d, *J* = 18.2 Hz, 1H, *H*_b7'), 2.79 (s, 1H, *OH*) ppm.
- ¹³C-NMR:** 126 MHz, acetone-*d*₆; δ = 155.3 (ddd, *J* = 255.8, 5.7, 0.6 Hz, 1C, *C*1), 149.9 (dd, *J* = 245.0, 13.2 Hz, 1C, *C*3'), 149.2 (dd, *J* = 247.8, 13.0 Hz, 1C, *C*8), 148.2 (ddd, *J* = 244.7, 11.4, 1.8 Hz, 1C, *C*9), 144.9 (ddd, *J* = 255.7, 14.6, 1.8 Hz, 1C, *C*4'), 138.1 (s, 1C, *C*1'), 136.1 (s, 1C, *C*3), 133.4 (s, 1C, *C*10), 128.4 (dd, *J* = 12.7, 3.0 Hz, 1C, *C*2'), 125.5-125.4 (m, 1C, *C*6), 124.8-124.7 (m, 1C, *C*6'), 124.0 (dd, *J* = 13.6, 3.0 Hz, 1C, *C*2), 122.8-122.7 (m, 1C, *C*4), 119.3 (dd, *J* = 21.5, 1.7 Hz, 1C, *C*7), 117.5 (d, *J* = 17.7 Hz, 1C, *C*5'), 114.3 (dd, *J* = 13.9, 9.5 Hz, 1C, *C*5), 57.2-56.9 (m, 1C, *CHOH*), 34.3 (s, 1C, *C*7') ppm.
- ¹⁹F-NMR:** 283 MHz, acetone-*d*₆; δ = -126.2 (dt, *J* = 56.5, 5.2 Hz, 1F, *F*8), -142.6 (dd, *J* = 17.4, 5.1 Hz, 1F, *F*1), -142.9 (d, *J* = 20.8 Hz, 1F, *F*3'), -147.2 (dd, *J* = 57.6, 16.8 Hz, 1F, *F*9), -147.4 (dd, *J* = 20.6, 4.3 Hz, 1F, *F*4') ppm.
- HR-MS:** EI(+); *m/z* calc. for C₁₈H₉F₅O [M]⁺: 336.05736, found: 336.05783.
- FT-IR:** film; $\tilde{\nu}$ = 3600 (w), 3363 (br, w), 2934 (w), 1694 (w), 1629 (s), 1581 (w), 1501 (s), 1483 (w), 1457 (w), 1421 (w), 1355 (s), 1319 (w), 1260 (s), 1226 (w), 1177 (w), 1151 (w), 1091 (m), 1053 (w), 1035 (w), 1003 (m), 979 (w), 941 (w), 870 (w), 822 (w), 806 (m), 777 (w), 727 (m), 691 (w), 639 (w), 605 (m), 560 (w), 532 (w), 513 (w), 482 (w), 440 (w), 421 (w) cm⁻¹.
- m.p.:** 160 °C decomposition (EtOAc).

6.4.10 1,2,9,10,11-Pentafluorotetracene (F₅TET, **91**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [μL]
alcohol 148	[336.26]	-	1.00	38.7	13	-
MsCl	[114.56]	[1.48]	3.00	116	13	8.98
DBU	[152.24]	[1.02]	5.00	193	29	28.8

DBU (28.8 μL, 193 μmol, 5.00 eq.) and MsCl (8.98 μL, 116 μmol, 3.00 eq.) were added sequentially to a solution of alcohol **148** (13 mg, 38.7 μmol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (1.0 mL) at 0 °C.

The mixture was stirred for 20 h at 40 °C under exclusion of light. The precipitate was centrifuged (13000 rpm, 2 min) and washed with H₂O (2 x 1.0 mL) and acetone (2 x 1.0 mL) to obtain F₅TET **91** (8 mg, 25.1 μmol, 65%) as orange solid.

TLC: R_f = 0.40 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CD₂Cl₂; δ = 9.11 (s, 1H, *H3* or *H10*), 8.74 (s, 1H, *H3* or *H10*), 8.54 (s, 1H, *H12*), 7.87-7.80 (m, 2H, *H8* & *H14*), 7.41-7.31 (m, 2H, *H7* & *H15*) ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, CD₂Cl₂; δ = -124.1 - -124.3 (m, 1F, *F16*), -140.6 - -140.7 (m, 2F, *F1* & *F5*), -147.3 (dd, *J* = 53.7, 13.1 Hz, 1F, *F17*), -150.5 (d, *J* = 15.2 Hz, 1F, *F6*) ppm.

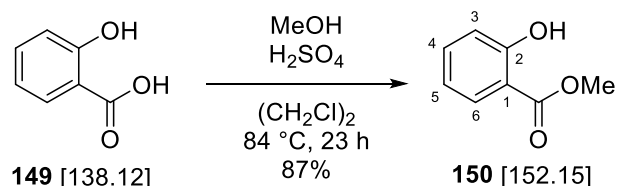
HR-MS: APCI(+); *m/z* calc. for C₁₈H₇F₅ [M]⁺: 318.0468, found: 318.0474.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 1650 (s), 1587 (m), 1547 (w), 1471 (s), 1447 (w), 1412 (w), 1396 (w), 1351 (s), 1312 (w), 1281 (w), 1251 (s), 1227 (w), 1171 (w), 1115 (w), 1089 (m), 1031 (w), 1016 (s), 968 (m), 889 (m), 860 (m), 827 (w), 787 (m), 731 (m), 694 (m), 644 (m), 595 (m), 580 (w), 520 (m), 433 (w) cm⁻¹.

m.p.: 282 °C decomposition (EtOAc).

6.5 Synthesis of F₃TET

6.5.1 Methyl 2-hydroxybenzoate (**150**)



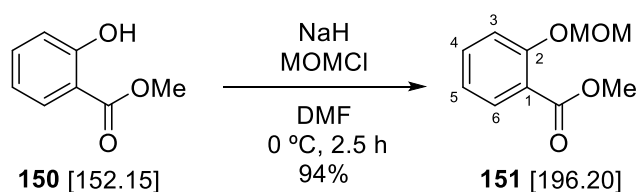
compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
salicylic acid (149)	[138.12]	-	1.00	14.5	2.00	-
MeOH	[32.04]	[0.79]	3.00	43.5	1.39	1.76
sulfuric acid	[98.08]	[1.84]	0.30	4.35	0.43	0.23

Methanol (1.76 mL, 43.5 mmol, 3.00 eq.) and sulfuric acid (0.23 mL, 4.35 mmol, 0.30 eq.) were added to a suspension of salicylic acid (**149**, 2.00 g, 14.5 mmol, 1.00 eq.) in 1,2-dichloroethane (4.4 mL). The reaction mixture was stirred at 84 °C for 23 h before it was diluted with Et₂O (120 mL) and washed with sat. aq. NaHCO₃ (2 x 50 mL), H₂O (30 mL) and brine (30 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and the solvent was carefully removed under reduced pressure. Ester **150** (1.92 g, 12.6 mmol, 87%) was obtained as colorless liquid and was used in the next step without further purification. The analytical data were in agreement with the literature.^[161]

TLC: R_f = 0.20 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; δ = 10.75 (s, 1H, OH), 7.84 (dd, J = 8.0, 1.6 Hz, 1H, *H*6), 7.49-7.42 (m, 1H, *H*4), 6.98 (dd, J = 8.4, 0.8 Hz, 1H, *H*3), 6.91-6.85 (m, 1H, *H*5), 3.95 (s, 3H, CO₂Me) ppm.

6.5.2 Methyl 2-(methoxymethoxy)benzoate (**151**)



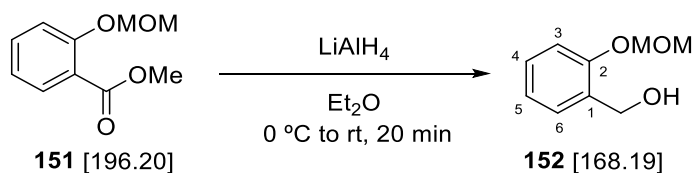
compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
phenol 150	[152.15]	-	1.00	9.86	1.50	-
NaH (60wt%, paraffin)	[23.99]	-	1.50	14.8	0.59	-
MOMCl	[80.51]	[1.06]	1.50	14.8	1.19	1.12

Sodium hydride (60wt% in paraffin, 592 mg, 14.8 mmol, 1.50 eq.) was added in portions to a solution of phenol **150** (1.50 g, 9.86 mmol, 1.00 eq.) in DMF (11 mL) at 0 °C. The suspension was stirred for 30 min before MOMCl (1.12 mL, 14.8 mmol, 1.50 eq.) was added dropwise. The suspension was stirred at 0 °C for 2 h before H₂O (100 mL) was added. The mixture was extracted with Et₂O (3 × 65 mL) and the combined organic layers were washed with brine (30 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/Et₂O 3:1) to obtain MOM-ether **151** (1.81 g, 9.23 mmol, 94%) as colorless oil. The analytical data were in agreement with the literature.^[162]

TLC: R_f = 0.33 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; δ = 7.78 (dd, J = 7.8, 1.8 Hz, 1H, *H*6), 7.48-7.40 (m, 1H, *H*4), 7.19 (dd, J = 8.7, 1.0 Hz, 1H, *H*3), 7.04 (td, J = 7.6, 1.0 Hz, 1H, *H*5), 5.25 (s, 2H, OCH₂O), 3.89 (s, 3H, CO₂Me), 3.52 (s, 3H, OMe) ppm.

6.5.3 (2-(Methoxymethoxy)phenyl)methanol (**152**)



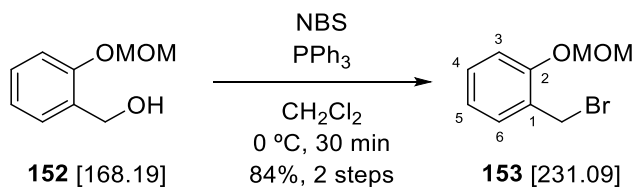
compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [g]
ester 151	[196.20]	1.00	9.23	1.81
LiAlH ₄	[37.95]	1.10	10.2	0.39

LiAlH₄ (387 mg, 10.2 mmol, 1.10 eq.) was added to a solution of ester **151** (1.81 g, 9.23 mmol, 1.00 eq.) in Et₂O (45 mL) at 0 °C. The suspension was stirred for 20 min at rt and carefully acidified at 0 °C to pH = 1 using 2 M aq. HCl. The mixture was extracted with Et₂O (3 x 80 mL) and the combined organic layers were washed with sat. aq. NaHCO₃ (40 mL) and brine (40 mL) and dried over MgSO₄. The solvent was carefully removed at 300 mbar and the crude alcohol **152** was obtained as colorless liquid, which was used in the next step without further purification. The analytical data were in agreement with the literature.^[163]

TLC: R_f = 0.20 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; δ = 7.34-7.23 (m, 2H, *H*4 & *H*6), 7.10 (dd, *J* = 8.2, 0.9 Hz, 1H, *H*3), 7.01 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H, *H*5), 5.25 (s, 2H, OCH₂O), 4.71 (d, *J* = 6.2 Hz, 2H, CH₂OH), 3.50 (s, 3H, OMe), 2.25 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H, OH) ppm.

6.5.4 1-(Bromomethyl)-2-(methoxymethoxy)benzene (**153**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [g]
benzyl alcohol 152	[168.19]	1.00	~9.23	crude
PPh ₃	[262.28]	2.00	18.5	4.84
NBS	[177.99]	2.00	18.5	3.29

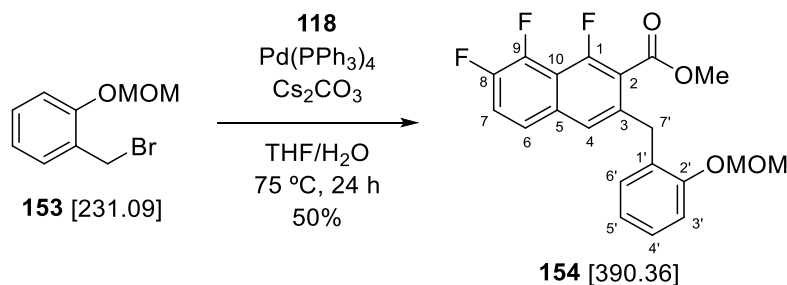
PPh₃ (4.84 g, 18.5 mmol, 2.00 eq.) and NBS (3.29 g, 18.5 mmol, 2.00 eq.) were added sequentially to a solution of crude benzyl alcohol **152** (~9.23 mmol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (45 mL) at 0 °C. The

solution was stirred for 30 min at 0 °C before H₂O (80 mL) was added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 × 70 mL) and the combined organic layers were washed with brine (40 mL), dried over MgSO₄ and filtered over a short plug of silica. The solvent was carefully removed at 300 mbar and the crude product was purified *via* column chromatography (*n*-pentane/Et₂O 49:1) to give benzyl bromide **153** (1.79 g, 7.75 mmol, 84% over two steps) as colorless liquid. The analytical data were in agreement with the literature.^[164]

TLC: R_f = 0.77 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; δ = 7.34 (dd, J = 7.5, 1.7 Hz, 1H, *H*6), 7.31-7.24 (m, 1H, *H*4), 7.10 (dd, J = 8.3, 0.8 Hz, 1H, *H*3), 6.97 (td, J = 7.4, 1.1 Hz, 1H, *H*5), 5.28 (s, 2H, OCH₂O), 4.59 (s, 2H, CH₂Br), 3.53 (s, 3H, *OMe*) ppm.

6.5.5 Methyl 1,7,8-trifluoro-3-(2-(methoxymethoxy)benzyl)-2-naphthoate (**154**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]
benzyl bromide 153	[231.09]	1.00	1.54	357
boronic ester 118 (80wt%)	[366.14]	1.12	1.72	787
Pd(PPh ₃) ₄	[1155.59]	0.03	0.05	53
Cs ₂ CO ₃	[325.82]	3.00	4.62	1505

Benzyl bromide **153** (357 mg, 1.54 mmol, 1.00 eq.), boronic ester **118** (80wt%, 787 mg, 1.72 mmol, 1.12 eq.), Pd(PPh₃)₄ (53 mg, 0.05 mmol, 0.03 eq.) and Cs₂CO₃ (1.51 g, 4.62 mmol, 3.00 eq.) were suspended in THF (14 mL) and degassed H₂O (1.4 mL). The suspension was degassed and purged with argon (3 ×) and stirred at 75 °C for 20 h before H₂O (50 mL) and brine (20 mL) were added. The mixture was extracted with EtOAc (3 × 80 mL) and the combined organic layers were washed with brine (60 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 25:1) to obtain diarylmethane **154** (301 mg, 0.77 mmol, 50%) as colorless oil.

TLC: R_f = 0.43 (*n*-pentane/EtOAc 20:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.46-7.42 (m, 1H, *H*6), 7.36 (dt, *J* = 9.5, 7.1 Hz, 1H, *H*7), 7.29 (s, 1H, *H*4), 7.25-7.21 (m, 1H, *H*4'), 7.11-7.08 (m, 2H, *H*3' & *H*6'), 6.96 (td, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H, *H*5'), 5.13 (s, 2H, OCH₂O), 4.19 (s, 2H, *H*7'), 3.89 (s, 3H, CO₂Me), 3.31 (s, 3H, OMe) ppm.

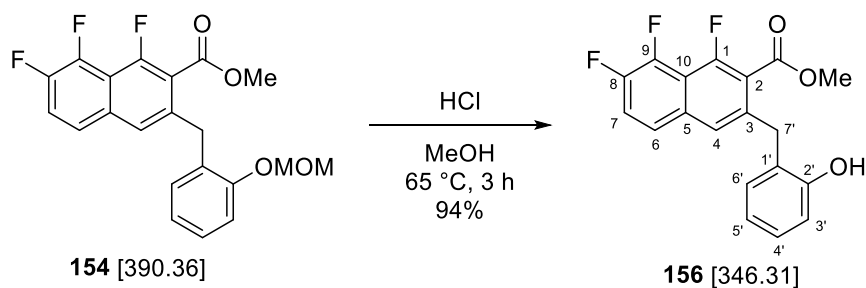
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 165.9 (s, 1C, CO₂Me), 155.2 (s, 1C, C2'), 154.9 (ddd, *J* = 261.7, 6.6, 1.9 Hz, 1C, C1), 147.5 (dd, *J* = 247.1, 12.0 Hz, 1C, C8), 144.5 (dd, *J* = 259.2, 13.4 Hz, 1C, C9), 137.1 (s, 1C, C3), 132.8 (d, *J* = 4.0 Hz, 1C, C10), 131.0 (s, 1C, C6'), 128.3 (s, 1C, C4'), 128.0 (s, 1C, C1'), 123.9-123.8 (m, 2C, C4 & C6), 121.8 (s, 1C, C5'), 119.7 (d, *J* = 15.1 Hz, 1C, C2), 119.3 (dd, *J* = 21.1, 2.1 Hz, 1C, C7), 114.0 (s, 1C, C3'), 113.4 (dd, *J* = 13.1, 10.0 Hz, 1C, C5), 94.2 (s, 1C, OCH₂O), 56.1 (s, 1C, OMe), 52.8 (s, 1C, CO₂Me), 33.7 (d, *J* = 2.2 Hz, 1C, C7') ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -117.9 (dd, *J* = 57.2, 3.9 Hz, 1F, F8), -139.7 (dd, *J* = 17.5, 4.5 Hz, 1F, F1), -143.9 (dd, *J* = 57.2, 16.9 Hz, 1F, F9) ppm.

HR-MS: ESI(+); *m/z* calc. for C₂₁H₁₇F₃O₄Na [M+Na]⁺: 413.0971, found: 413.0966.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 2953 (w), 2850 (w), 2074 (w), 1730 (s), 1649 (w), 1622 (m), 1583 (w), 1492 (m), 1474 (w), 1449 (w), 1406 (w), 1359 (s), 1260 (s), 1236 (w), 1200 (w), 1176 (w), 1153 (m), 1129 (m), 1105 (w), 1078 (w), 1060 (m), 996 (s), 950 (w), 923 (w), 884 (w), 831 (w), 804 (w), 756 (s), 713 (w), 682 (w), 645 (w), 603 (m), 524 (w), 466 (w), 440 (w) cm⁻¹.

6.5.6 Methyl 1,7,8-trifluoro-3-(2-hydroxybenzyl)-2-naphthoate (**156**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
MOM-ether 154	[390.36]	1.00	1.25	486	-
HCl (1.25 M, MeOH)	[36.46]	1.00	1.25	-	1.0

HCl (1.25 M in MeOH, 1.0 mL, 1.25 mmol, 1.00 eq.) was added to a solution of MOM-ether **154** (486 mg, 1.25 mmol, 1.00 eq.) in MeOH (12 mL) and the solution was stirred at 65 °C for 3 h. The

reaction mixture was poured into sat. aq. NaHCO₃ (100 mL) and the mixture was extracted with EtOAc (3 × 70 mL). The combined organic layers were washed with brine (30 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 3:1) to obtain phenol **156** (408 mg, 1.18 mmol, 94%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.16 (*n*-pentane/EtOAc 20:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.46-7.43 (m, 1H, *H*6), 7.40 (s, 1H, *H*4), 7.37 (dt, *J* = 9.5, 7.1 Hz, 1H, *H*7), 7.18-7.14 (m, 2H, *H*4' & *H*6'), 6.90 (td, *J* = 7.5, 0.7 Hz, 1H, *H*5'), 6.82 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, *H*3'), 6.19 (br s, 1H, OH), 4.13 (s, 2H, *H*7'), 3.96 (s, 3H, CO₂Me) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 167.3 (s, 1C, CO₂Me), 155.4 (ddd, *J* = 264.2, 7.3, 2.5 Hz, 1C, *C*1), 154.3 (s, 1C, *C*2'), 147.6 (dd, *J* = 247.5, 11.6 Hz, 1C, *C*8), 144.5 (dd, *J* = 259.8, 13.7 Hz, 1C, *C*9), 136.4 (s, 1C, *C*3), 133.0 (d, *J* = 3.5 Hz, 1C, *C*10), 131.3 (s, 1C, *C*6'), 128.7 (s, 1C, *C*4'), 125.4 (s, 1C, *C*1'), 124.4 (m, 1C, *C*4), 124.1-123.9 (m, 1C, *C*6), 120.8 (s, 1C, *C*5'), 119.7 (d, *J* = 20.8 Hz, 1C, *C*7), 118.6 (d, *J* = 13.9 Hz, 1C, *C*2), 116.5 (s, 1C, *C*3'), 113.6 (dd, *J* = 13.3, 8.7 Hz, 1C, *C*5), 53.3 (s, 1C, CO₂Me), 33.5 (s, 1C, *C*7') ppm.

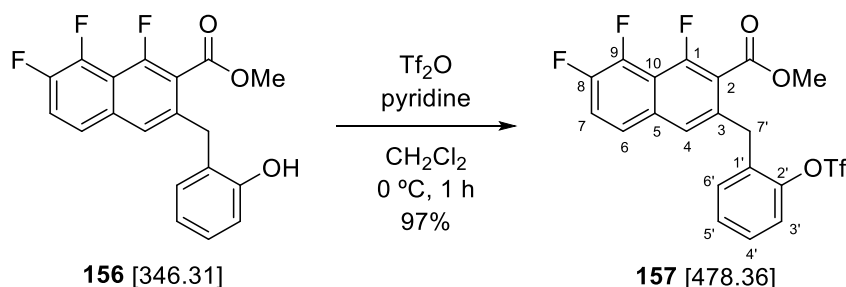
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -116.0 (dd, *J* = 58.5, 5.2 Hz, 1F, *F*8), -139.1 (dd, *J* = 17.6, 4.6 Hz, 1F, *F*1), -143.5 (dd, *J* = 57.9, 17.6 Hz, 1F, *F*9) ppm.

HR-MS: ESI(+); *m/z* calc. for C₁₉H₁₂F₃O₃Na [M+Na]⁺: 369.0707, found: 369.0709.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3397 (w), 3037 (w), 2954 (w), 2925 (w), 2851 (w), 1715 (s), 1650 (w), 1623 (m), 1594 (w), 1502 (m), 1473 (w), 1453 (m), 1360 (s), 1283 (w), 1264 (s), 1232 (w), 1204 (w), 1174 (w), 1131 (m), 1094 (w), 1063 (m), 1042 (w), 997 (w), 949 (w), 884 (w), 846 (w), 804 (w), 754 (m), 711 (w), 682 (w), 645 (w), 603 (m), 552 (w), 514 (w), 445 (w), 424 (w) cm⁻¹.

m.p.: 149 °C (EtOAc).

6.5.7 Methyl 1,7,8-trifluoro-3-(2-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)benzyl)-2-naphthoate (157)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
phenol 156	[346.31]	-	1.00	1.47	508	-
Tf ₂ O	[282.14]	[1.68]	1.20	1.76	497	0.30
pyridine	[79.10]	[0.98]	2.75	4.03	319	0.33

Tf₂O (0.30 mL, 1.76 mmol, 1.20 eq.) was added dropwise to a solution of phenol **156** (508 mg, 1.47 mmol, 1.00 eq.) and pyridine (0.33 mL, 4.03 mmol, 2.75 eq.) in CH₂Cl₂ (14 mL) at 0 °C. The solution was stirred for 1 h at 0 °C before sat. aq. NaHCO₃ (100 mL) was added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 60 mL) and the combined organic layers were washed with 2 M aq. HCl (50 mL) and brine (40 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 9:1) to obtain triflate **157** (683 mg, 1.43 mmol, 97%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.50 (*n*-pentane/EtOAc 7:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.53-7.50 (m, 1H, *H*6), 7.43 (dt, J = 9.4, 7.0 Hz, 1H, *H*7), 7.38 (s, 1H, *H*4), 7.37-7.28 (m, 3H, *H*4' & *H*5' & *H*6'), 7.12 (dd, J = 7.6, 1.2 Hz, 1H, *H*3'), 4.32 (s, 2H, *H*7'), 3.81 (s, 3H, CO₂Me) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 165.4 (s, 1C, CO₂Me), 155.6 (ddd, J = 263.0, 7.0, 2.0 Hz, 1C, *C*1), 148.0 (s, 1C, *C*2'), 147.9 (dd, J = 249.2, 11.7 Hz, 1C, *C*8), 144.6 (dd, J = 260.7, 15.0 Hz, 1C, *C*9), 134.4 (s, 1C, *C*3), 132.8 (d, J = 5.1 Hz, 1C, *C*10), 132.2 (s, 1C, *C*1'), 131.9 (s, 1C, *C*3'), 128.9 (s, 1C, *C*6'), 128.6 (s, 1C, *C*4'), 124.9-124.8 (m, 1C, *C*4), 124.1-124.0 (m, 1C, *C*6), 121.6 (s, 1C, *C*5'), 119.8 (d, J = 21.1 Hz, 1C, *C*7), 119.1 (d, J = 15.1 Hz, 1C, *C*2), 118.7 (q, J = 320.2 Hz, 1C, CF₃), 114.0 (dd, J = 12.3, 8.2 Hz, 1C, *C*5), 52.9 (s, 1C, CO₂Me), 33.7 (s, 1C, *C*7') ppm.

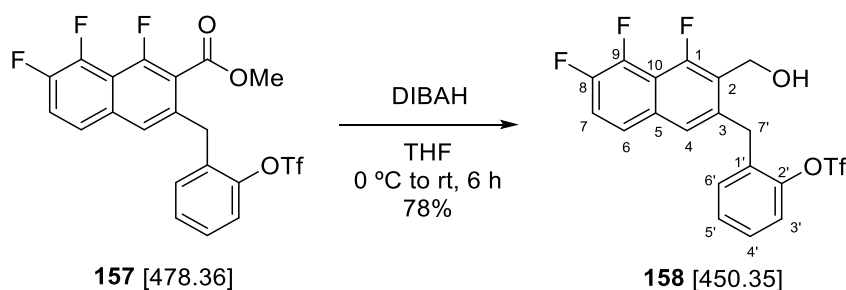
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -73.8 (s, 3F, CF₃), -115.9 (dd, J = 58.1, 4.7 Hz, 1F, *F*8), -138.7 (dd, J = 17.2, 4.6 Hz, 1F, *F*1), -143.4 (dd, J = 58.3, 17.3 Hz, 1F, *F*9) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₂₀H₁₀F₆O₄S [M]⁺: 478.03123, found: 478.03096.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 1731 (m), 1649 (w), 1622 (m), 1581 (w), 1502 (w), 1488 (w), 1475 (w), 1451 (w), 1418 (m), 1361 (m), 1263 (w), 1248 (w), 1206 (s), 1177 (w), 1133 (s), 1076 (w), 1062 (m), 1045 (w), 1001 (w), 950 (w), 928 (w), 889 (s), 829 (w), 803 (w), 768 (m), 716 (w), 681 (w), 646 (w), 628 (w), 604 (m), 572 (w), 523 (w), 464 (w), 441 (w) cm⁻¹.

m.p.: 101 °C (EtOAc).

6.5.8 2-((4,5,6-Trifluoro-3-(hydroxymethyl)naphthalen-2-yl)methyl)phenyltrifluoromethanesulfonate (**158**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
ester 157	[478.36]	1.00	1.43	683	-
DIBAH (1.0 M, CH ₂ Cl ₂)	[142.22]	5.50	7.87	-	7.87

DIBAH (1.0 M in CH₂Cl₂, 3.58 mL, 3.58 mmol, 2.50 eq.) was added dropwise to a solution of ester **157** (683 mg, 1.43 mmol, 1.00 eq.) in THF (5.7 mL) at 0 °C under argon and the resulting solution was stirred at rt. To achieve full conversion, further DIBAH (1.0 M in CH₂Cl₂, 1.43 mL, 1.43 mmol, 1.00 eq.) was added after 1.5 h, 3 h and 4.5 h respectively. After stirring for 6 h the reaction was quenched with H₂O (10 mL) at 0 °C and acidified using 2 M aq. HCl (90 mL). The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (4 x 50 mL) and the combined organic layers were washed with brine (40 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 5:1) to obtain alcohol **158** (502 mg, 1.11 mmol, 78%) as colorless semisolid.

TLC: R_f = 0.43 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.47-7.44 (m, 1H, *H*6), 7.39-7.29 (m, 4H, *H*4' & *H*5' & *H*6' & *H*7), 7.26 (s, 1H, *H*4), 7.08 (dd, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 1H, *H*3'), 4.85 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H, CH₂OH), 4.41 (s, 2H, *H*7'), 1.78 (br s, 1H, OH) ppm.

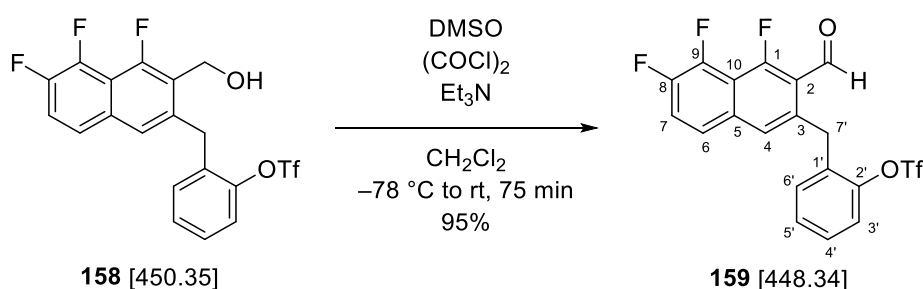
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 155.8 (ddd, J = 256.2, 6.6, 1.3 Hz, 1C, *CI*), 148.1 (s, 1C, *C2'*), 147.6 (dd, J = 247.4, 12.4 Hz, 1C, *C8*), 144.3 (dd, J = 259.0, 14.2 Hz, 1C, *C9*), 136.7 (d, J = 2.4 Hz, 1C, *C3*), 132.8 (s, 1C, *CI'*), 132.2 (d, J = 5.0 Hz, 1C, *CI0*), 131.7 (s, 1C, *C3'*), 128.9 (s, 1C, *C6'*), 128.8 (s, 1C, *C4'*), 124.6-124.5 (m, 1C, *C4*), 123.9-123.8 (m, 1C, *C6*), 123.5 (d, J = 12.9 Hz, 1C, *C2*), 121.7 (s, 1C, *C5'*), 118.7 (q, J = 320.2 Hz, 1C, CF₃), 118.5 (d, J = 21.1 Hz, 1C, *C7*), 114.2 (dd, J = 14.1, 9.0 Hz, 1C, *C5*), 55.3 (d, J = 8.0 Hz, 1C, CH₂OH), 32.7 (d, J = 2.3 Hz, 1C, *C7'*) ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -73.8 (s, 3F, CF₃), -121.9 (dd, J = 58.4, 4.1 Hz, 1F, *F8*), -139.9 (dd, J = 17.3, 4.1 Hz, 1F, *F1*), -144.6 (dd, J = 57.6, 16.5 Hz, 1F, *F9*) ppm.

HR-MS: ESI(+); m/z calc. for C₁₉H₁₂F₆O₄SNa [M+Na]⁺: 473.0250, found: 473.0253.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3589 (w), 3390 (w), 2925 (w), 1726 (w), 1627 (m), 1581 (w), 1503 (w), 1479 (w), 1453 (w), 1418 (m), 1357 (m), 1263 (w), 1248 (w), 1216 (s), 1174 (w), 1140 (m), 1081 (m), 1049 (w), 1004 (w), 894 (m), 813 (w), 770 (w), 745 (w), 716 (w), 654 (w), 630 (w), 605 (w), 572 (m), 529 (w) cm⁻¹.

6.5.9 2-((4,5,6-Trifluoro-3-formylnaphthalen-2-yl)methyl)phenyltrifluoromethanesulfonate (**159**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
alcohol 158	[450.35]	-	1.00	1.11	502	-
DMSO	[78.13]	[1.10]	3.00	3.33	260	0.24
oxalyl chloride	[126.93]	[1.48]	1.50	1.67	212	0.14
Et ₃ N	[101.19]	[0.73]	5.00	5.55	562	0.77

Oxalyl chloride (0.14 mL, 1.67 mmol, 1.50 eq.) was added to a solution of DMSO (0.24 mL, 3.33 mmol, 3.00 eq.) in CH₂Cl₂ (20 mL) at -78 °C. The solution was stirred for 10 min before it was added to a suspension of alcohol **158** (502 mg, 1.11 mmol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (20 mL) at -78 °C. The mixture was stirred for 30 min and Et₃N (0.77 mL, 5.55 mmol, 5.00 eq.) was added.

After stirring for 30 min at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ the cooling bath was removed and the solution was stirred for additional 15 min at rt. H_2O (80 mL) and brine (20 mL) were added and the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 50 mL). The combined organic layers were washed with brine (40 mL) and dried over MgSO_4 . The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 5:1) to obtain aldehyde **159** (470 mg, 1.05 mmol, 95%) as off-white solid.

TLC: $R_f = 0.60$ (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

^1H -NMR: 500 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 10.67$ (d, $J = 0.4$ Hz, 1H, CHO), 7.53-7.50 (m, 2H, $H5'$ & $H6$), 7.35-7.34 (m, 2H, $H6'$ & $H7$), 7.29 (s, 1H, $H4$), 7.28-7.25 (m, 1H, $H4'$), 7.03-7.02 (m, 1H, $H3'$), 4.59 (s, 2H, $H7'$) ppm.

^{13}C -NMR: 126 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 188.2$ (d, $J = 15.1$ Hz, 1C, CHO), 163.9 (ddd, $J = 271.9, 5.7, 1.3$ Hz, 1C, CI), 148.3 (s, 1C, $C2'$), 147.9 (dd, $J = 249.3, 11.7$ Hz, 1C, $C8$), 144.8 (dd, $J = 262.0, 14.2$ Hz, 1C, $C9$), 135.8 (s, 1C, $C3$), 134.4 (d, $J = 5.0$ Hz, 1C, $CI0$), 132.8 (s, 1C, CI'), 131.3 (s, 1C, $C3'$), 128.6 (s, 1C, $C4'$), 128.5 (s, 1C, $C6'$), 125.9-125.8 (m, 1C, $C4$), 124.3-124.2 (m, 1C, $C6$), 121.6 (s, 1C, $C5'$), 121.5 (d, $J = 22.7$ Hz, 1C, $C7$), 119.5 (s, 1C, $C2$), 118.7 (q, $J = 320.0$ Hz, 1C, CF_3), 114.0 (dd, $J = 11.8, 9.1$ Hz, 1C, $C5$), 33.7 (s, 1C, $C7'$) ppm.

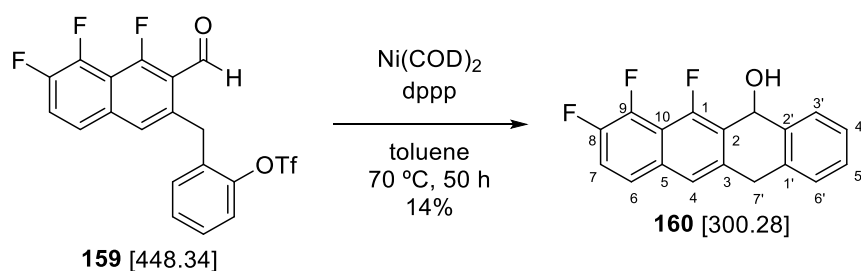
^{19}F -NMR: 283 MHz, CDCl_3 ; $\delta = -74.0$ (s, 3F, CF_3), -122.2 (dd, $J = 62.4, 4.7$ Hz, 1F, $F8$), -138.0 (dd, $J = 17.3, 4.7$ Hz, 1F, FI), -141.4 (dd, $J = 62.4, 17.3$ Hz, 1F, $F9$) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{F}_6\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}]^+$: 448.02040, found: 448.02057.

FT-IR: film; $\tilde{\nu} = 3309$ (w), 3268 (w), 3087 (w), 2921 (w), 2858 (w), 2765 (w), 2606 (w), 2571 (w), 2470 (w), 2369 (w), 2279 (w), 2246 (w), 2220 (w), 2200 (w), 2180 (w), 2157 (w), 2119 (w), 2092 (w), 2060 (w), 2041 (w), 2023 (w), 1988 (w), 1949 (w), 1927 (w), 1889 (w), 1873 (w), 1696 (s), 1648 (w), 1615 (w), 1582 (w), 1502 (w), 1474 (w), 1418 (m), 1361 (m), 1265 (w), 1248 (w), 1215 (s), 1140 (m), 1080 (m), 1047 (w), 931 (w), 895 (m), 805 (w), 770 (w) cm^{-1} .

m.p.: $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ (EtOAc).

6.5.10 6,7,8-Trifluoro-5,12-dihydrotetracen-5-ol (**160**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
aldehyde 159	[448.34]	1.00	147	66
Ni(COD) ₂	[275.06]	1.00	147	40
dppp	[412.46]	1.20	176	73

Aldehyde **159** (66 mg, 147 μmol, 1.00 eq.) and dppp (73 mg, 176 μmol, 1.20 eq.) were evacuated and purged with argon (3 x). In a glovebox Ni(COD)₂ (40 mg, 147 μmol, 1.00 eq.) and toluene (2.0 mL) were added sequentially. The suspension was stirred at 70 °C for 50 h before it was diluted with EtOAc (20 mL). The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 3:1) to obtain alcohol **160** (6 mg, 20.0 μmol, 14%) as orange semisolid.

TLC: $R_f = 0.38$ (*n*-pentane/EtOAc 3:1).

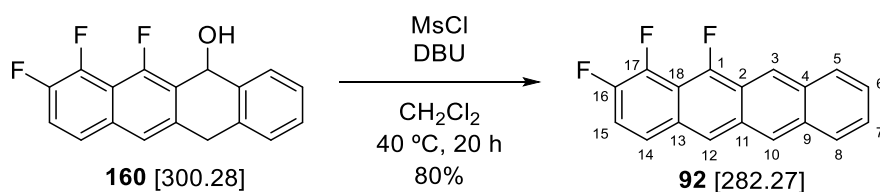
¹H-NMR: 300 MHz, acetone-*d*₆; $\delta = 7.82\text{--}7.77$ (m, 2H, $H_{ar.}$), 7.61–7.54 (m, 2H, $H_{ar.}$), 7.44–7.41 (m, 1H, $H_{ar.}$), 7.33–7.29 (m, 2H, $H_{ar.}$), 6.24 (s, 1H, CHOH), 4.45 (d, $J = 17.8$ Hz, 1H, H_a7'), 4.11 (d, $J = 18.5$ Hz, 1H, H_b7') ppm.

¹⁹F-NMR: 235 MHz, acetone-*d*₆; $\delta = -127.2$ (td, $J = 56.4, 4.3$ Hz, 1F, $F8$), -143.0 (dd, $J = 17.3, 4.3$ Hz, 1F, $F1$), -147.5 (dd, $J = 56.3, 17.3$ Hz, 1F, $F9$) ppm.

HR-MS: ESI(+); *m/z* calc. for C₁₈H₁₁F₃ONa [M+Na]⁺: 323.0654, found: 323.0663.

FT-IR: film; $\tilde{\nu} = 3370$ (w), 3072 (w), 3032 (w), 2928 (w), 2856 (w), 1712 (w), 1674 (w), 1630 (s), 1609 (w), 1483 (m), 1459 (w), 1419 (w), 1354 (s), 1321 (w), 1293 (w), 1260 (s), 1218 (w), 1143 (w), 1085 (m), 1040 (m), 995 (w), 933 (w), 891 (w), 872 (w), 835 (w), 799 (w), 777 (w), 749 (m), 716 (w), 631 (w), 605 (w), 564 (w), 535 (w), 465 (w) cm⁻¹.

6.5.11 1,2,12-Trifluorotetracene (F₃TET, **92**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [μL]
alcohol 160	[300.28]	-	1.00	13.3	4.0	-
MsCl	[114.56]	[1.48]	3.00	40.0	4.6	3.10
DBU	[152.24]	[1.02]	5.00	66.6	10	9.94

DBU (9.94 μL, 66.6 μmol, 5.00 eq.) and MsCl (3.10 μL, 40.0 μmol, 3.00 eq.) were added sequentially to a solution of alcohol **160** (4 mg, 13.3 μmol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (0.21 mL) at 0 °C. The solution was stirred for 20 h at 40 °C under exclusion of light before it was poured into sat. aq. NaHCO₃ (20 mL). The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (2 x 20 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 10:1) to obtain F₃TET **92** (3 mg, 10.6 μmol, 80%) as orange solid.

TLC: $R_f = 0.83$ (*n*-pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CD₂Cl₂; δ = 8.92 (s, 1H, *H3* or *H10*), 8.69 (s, 1H, *H3* or *H10*), 8.51 (s, 1H, *H12*), 8.10-8.02 (m, 2H, *H5* & *H8*), 7.81-7.78 (m, 1H, *H14*), 7.51-7.47 (m, 2H, *H6* & *H7*), 7.29 (dt, $J = 9.7, 7.4$ Hz, 1H, *H15*) ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, CD₂Cl₂; δ = -125.0 (dd, $J = 52.2, 10.3$ Hz, 1F, *F16*), -141.9 (dd, $J = 14.7, 10.2$ Hz, 1F, *F1*), -147.7 (dd, $J = 53.1, 13.8$ Hz, 1F, *F17*) ppm.

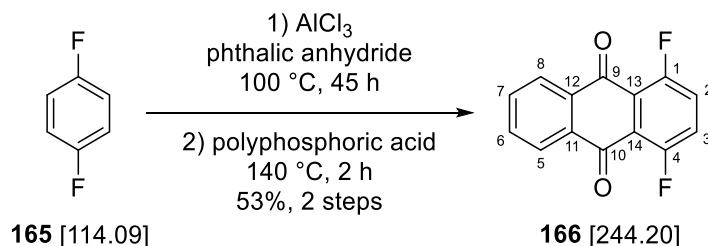
HR-MS: APCI(-); m/z calc. for C₁₈H₉F₃ [M]⁻: 282.0662, found: 282.0659.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3042 (w), 2958 (w), 2923 (m), 2853 (w), 1697 (w), 1678 (w), 1655 (m), 1619 (w), 1576 (w), 1550 (w), 1495 (w), 1465 (m), 1435 (w), 1414 (w), 1394 (w), 1356 (s), 1321 (w), 1261 (w), 1245 (m), 1216 (w), 1174 (w), 1138 (w), 1087 (w), 1033 (s), 1016 (w), 914 (w), 876 (m), 853 (w), 800 (m), 736 (m), 703 (w), 650 (w), 590 (w), 517 (w), 462 (m) cm⁻¹.

m.p.: 241 °C decomposition (CH₂Cl₂).

6.6 Synthesis of F₂PEN

6.6.1 1,4-Difluoroanthracene-9,10-dione (**166**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
phthalic anhydride	[148.12]	-	1.00	29.0	4.30	-
difluorobenzene 165	[114.09]	[1.11]	10.0	290	33.3	30
AlCl ₃	[133.34]	-	4.00	116	15.4	-
polyphosphoric acid	-	-	-	-	41.2	-

Following an adapted procedure of KRAPCHO *et al.*,^[116] a suspension of phthalic anhydride (4.30 g, 29.0 mmol, 1.00 eq.) and AlCl₃ (15.4 g, 116 mmol, 4.00 eq.) in difluorobenzene **165** (30 mL, 290 mmol, 10.0 eq.) was stirred at 100 °C for 45 h. Excess difluorobenzene **165** (26 mL, 253 mmol, 87%) was reisolated *via* distillation and the residue was taken up in CHCl₃ (250 mL) and 1 M aq. HCl (170 mL). The layers were separated and the aqueous layer extracted with CHCl₃ (3 x 80 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in CHCl₃ (20 mL) and *n*-hexane (45 mL) was added. The mixture was incubated at -20 °C for 16 h and the precipitate was filtered and dried under reduced pressure.

The crude benzoic acid **167** was suspended in polyphosphoric acid (41.2 g) and the suspension was stirred at 140 °C for 2 h. The mixture was cooled to rt and poured into ice-water (200 mL) and CH₂Cl₂ (200 mL) and neutralized to pH = 7 using K₂CO₃. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 150 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and filtered over Alox (basic, activated). The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-hexane/CHCl₃ 3:7) to obtain anthraquinone **166** (3.72 g, 15.2 mmol, 53% over two steps) as yellow solid.

TLC: R_f = 0.44 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 250 MHz, CDCl₃; δ = 8.26 (dd, J = 5.8, 3.3 Hz, 2H, *H*6 & *H*7), 7.81 (dd, J = 5.8, 3.3 Hz, 2H, *H*5 & *H*8), 7.51-7.46 (m, 2H, *H*2 & *H*3) ppm.

¹³C-NMR: 75 MHz, CDCl₃; δ = 180.7 (s, 2C, C9 & C10), 157.8 (dd, J = 268.5, 4.0 Hz, 2C, C1 & C4), 134.5 (s, 2C, C5 & C8), 133.4 (s, 2C, C11 & C12), 127.1 (s, 2C, C6 & C7), 124.7 (dd, J = 19.5, 15.1 Hz, 2C, C2 & C3), 121.8 (d, J = 2.2 Hz, 2C, C13 & C14) ppm.

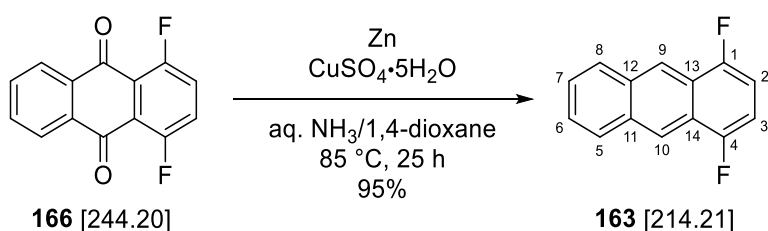
¹⁹F-NMR: 235 MHz, CDCl₃; δ = -114.3 (s, 2F, F1 & F4) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₁₄H₆F₂O₂ [M]⁺: 244.03359, found: 244.03415.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3087 (w), 2926 (w), 1777 (w), 1715 (w), 1679 (s), 1591 (m), 1497 (w), 1469 (w), 1416 (m), 1337 (m), 1311 (w), 1287 (w), 1253 (s), 1170 (w), 1082 (w), 1064 (w), 1024 (w), 935 (w), 892 (w), 870 (w), 843 (w), 819 (w), 798 (w), 746 (w), 722 (m), 690 (w), 653 (w), 565 (w), 421 (w) cm⁻¹.

m.p.: 232 °C (CDCl₃).

6.6.2 1,4-Difluoroanthracene (163)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]
anthraquinone 166	[244.20]	1.00	0.82	200
zinc	[65.38]	4.00	3.28	214
CuSO ₄ ·5H ₂ O	[249.69]	0.05	0.04	10

A suspension of anthraquinone **166** (200 mg, 819 μ mol, 1.00 eq.), zinc-powder (214 mg, 3.28 mmol, 4.00 eq.) and CuSO₄·5H₂O (10 mg, 41.0 μ mol, 0.05 eq.) in 1,4-dioxane (4.0 mL) and aq. NH₃ (25%, 4.0 mL) was stirred at 85 °C for 25 h in a pressure tube under vigorous stirring. The suspension was filtered over celite and washed with 2 M aq. HCl (60 mL). The aqueous layer was reextracted with EtOAc (2 x 60 mL) and the combined organic layers were washed with brine (30 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane) to obtain anthracene **163** (166 mg, 775 μ mol, 95%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.81 (*n*-pentane/EtOAc 50:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 8.65 (s, 2H, *H*9 & *H*10), 8.06 (dd, *J* = 6.4, 3.3 Hz, 2H, *H*5 & *H*8), 7.55 (dd, *J* = 6.6, 3.2 Hz, 2H, *H*6 & *H*7), 7.00 (dd, *J* = 7.4, 6.7 Hz, 2H, *H*2 & *H*3) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 154.9 (dd, *J* = 252.4, 6.0 Hz, 2C, *C*1 & *C*4), 132.1 (s, 2C, *C*11 & *C*12), 128.7 (s, 2C, *C*5 & *C*8), 126.8 (s, 2C, *C*6 & *C*7), 123.3 (dd, *J* = 14.5, 11.0 Hz, 2C, *C*13 & *C*14), 120.1 (t, *J* = 2.7 Hz, 2C, *C*9 & *C*10), 106.5 (dd, *J* = 19.0, 12.4 Hz, 2C, *C*2 & *C*3) ppm.

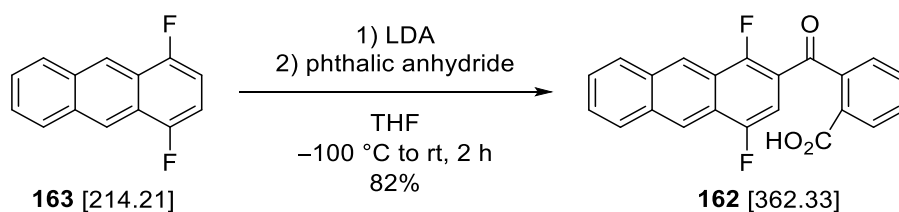
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = −127.0 (s, 2F, *F*1 & *F*4) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₁₄H₈F₂ [M]⁺: 214.05941, found: 214.05990.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2960 (w), 2928 (w), 2855 (w), 2254 (w), 1650 (w), 1581 (w), 1462 (w), 1382 (w), 1320 (w), 1261 (w), 1237 (w), 1202 (w), 1139 (w), 1096 (w), 1019 (w), 957 (w), 904 (s), 818 (w), 725 (s), 650 (w), 612 (w), 468 (w), 434 (w) cm^{−1}.

m.p.: 107 °C (CDCl₃).

6.6.3 2-(1,4-Difluoroanthracene-2-carbonyl)benzoic acid (**162**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [μL]
anthracene 163	[214.21]	-	1.00	467	100	-
DIPA	[101.19]	[0.72]	1.10	514	52	72.2
<i>n</i> -BuLi (2.5 M, <i>n</i> -hexane)	[64.05]	-	1.05	490	-	196
phthalic anhydride	[148.12]	-	1.20	560	83	-

n-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 196 μL, 490 μmol, 1.05 eq.) was added dropwise to a solution of *N,N*-diisopropylamine (72.2 μL, 514 μmol, 1.10 eq.) in THF (1.2 mL) at 0 °C. The mixture was stirred at 0 °C for 15 min and then cooled to −78 °C. A solution of anthracene **163** (100 mg, 467 μmol, 1.00 eq.) in THF (1.0 mL) was added dropwise and the resulting orange solution was stirred at −78 °C for 15 min. The mixture was added to a suspension of phthalic anhydride (83 mg, 560 μmol, 1.20 eq.) in THF (1.8 mL) at −100 °C and stirred at this temperature for 1 h. The cooling bath was removed and the solution was stirred additional 1 h at rt before 2 M aq. HCl (25 mL) was

added. The mixture was extracted with EtOAc (2 x 30 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc/AcOH 5:1:0.1) to obtain carboxylic acid **162** (138 mg, 381 μmol, 82%) as yellow solid.

TLC: R_f = 0.26 (*n*-pentane/EtOAc/AcOH 4:1:0.1).

¹H-NMR: 500 MHz, acetone-*d*₆; δ = 11.64 (s, 1H, COOH), 8.76 (s, 1H, *H*_{ar.}), 8.75 (s, 1H, *H*_{ar.}), 8.25 (d, J = 8.4 Hz, 1H, *H*_{ar.}), 8.19 (d, J = 8.4 Hz, 1H, *H*_{ar.}), 8.15 (d, J = 7.5 Hz, 1H, *H*_{ar.}), 7.81 (td, J = 7.5, 1.0 Hz, 1H, *H*_{ar.}), 7.74-7.65 (m, 3H, 3 x *H*_{ar.}), 7.59-7.56 (m, 2H, 2 x *H*_{ar.}) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, acetone-*d*₆; δ = 192.7 (s, 1C, CO), 167.4 (s, 1C, COOH), 156.5 (d, J = 265.0 Hz, 1C, CF), 155.4 (dd, J = 250.0, 3.0 Hz, 1C, CF), 145.6 (s, 1C, *C*_{ar.}), 134.4 (s, 1C, *C*_{ar.}), 133.7 (s, 1C, *C*_{ar.}), 133.3 (d, J = 2.0 Hz, 1C, *C*_{ar.}), 131.0 (s, 1C, *C*_{ar.}), 130.5 (s, 1C, *C*_{ar.}), 129.7 (s, 1C, *C*_{ar.}), 129.5 (s, 1C, *C*_{ar.}), 129.4 (s, 1C, *C*_{ar.}), 129.1 (s, 1C, *C*_{ar.}), 128.4 (s, 1C, *C*_{ar.}), 127.6 (s, 1C, *C*_{ar.}), 125.3-125.1 (m, 1C, *C*_{ar.}), 123.7-123.5 (m, 2C, 2 x *C*_{ar.}), 120.8 (s, 1C, *C*_{ar.}), 119.0-118.9 (m, 1C, *C*_{ar.}), 106.2 (d, J = 24.0 Hz, 1C, *C*_{ar.}) ppm.

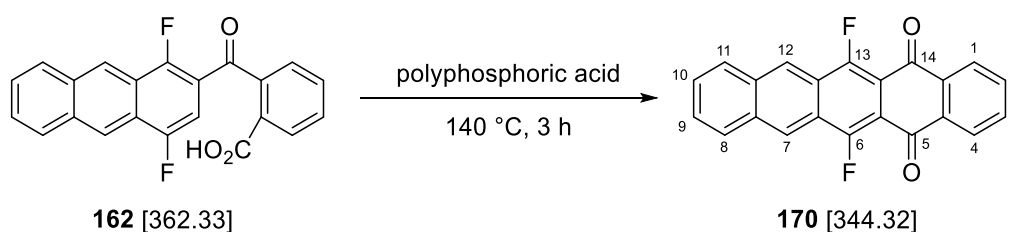
¹⁹F-NMR: 235 MHz, acetone-*d*₆; δ = -119.4 (d, J = 22.2 Hz, 1F), -127.7 (d, J = 22.0 Hz, 1F) ppm.

HR-MS: ESI(-); m/z calc. for C₂₂H₁₁F₂O₃ [M-H]⁻: 361.0682, found: 361.0683.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 2658 (w), 2542 (w), 1774 (w), 1691 (w), 1665 (w), 1639 (s), 1596 (w), 1577 (w), 1541 (w), 1488 (w), 1438 (w), 1410 (w), 1389 (w), 1369 (s), 1329 (m), 1285 (w), 1265 (w), 1233 (s), 1164 (w), 1142 (m), 1109 (w), 1076 (w), 1056 (w), 974 (w), 885 (m), 829 (w), 771 (w), 736 (s), 712 (w), 667 (m), 644 (w), 559 (w), 471 (m) cm⁻¹.

m.p.: 203 °C decomposition (AcOH/toluene).

6.6.4 6,13-Difluoropentacene-5,14-dione (**170**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
carboxylic acid 162	[362.33]	1.00	82.8	30
polyphosphoric acid	-	-	-	1300

A suspension of carboxylic acid **162** (30 mg, 82.8 μmol, 1.00 eq.) in polyphosphoric acid (1.30 g) was stirred at 140 °C for 3 h. The mixture was cooled to rt and taken up in CH₂Cl₂ (30 mL) and H₂O (30 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (2 x 30 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure to obtain the crude pentacenequinone **170** as red solid, which was used in the next step without further purification.

TLC: $R_f = 0.49$ (CH₂Cl₂).

¹H-NMR: 300 MHz, CD₂Cl₂; δ = 8.98 (s, 2H, *H*7 & *H*12), 8.33 (dd, J = 5.8, 3.3 Hz, 2H, 2 x *H*_{ar.}), 8.20 (dd, J = 6.4, 3.3 Hz, 2H, 2 x *H*_{ar.}), 7.84 (dd, J = 5.8, 3.3 Hz, 2H, 2 x *H*_{ar.}), 7.73 (dd, J = 6.5, 3.2 Hz, 2H, 2 x *H*_{ar.}) ppm.

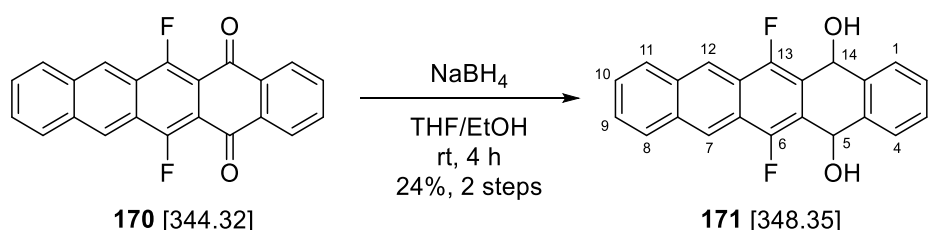
¹⁹F-NMR: 235 MHz, CD₂Cl₂; δ = -117.9 (s, 2F, *F*6 & *F*13) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₂₂H₁₀F₂O₂ [M]⁺: 344.06489, found: 344.06531.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2920 (s), 2851 (w), 1775 (w), 1744 (w), 1678 (m), 1587 (w), 1530 (w), 1446 (m), 1384 (w), 1364 (w), 1344 (w), 1284 (w), 1256 (s), 1152 (w), 1092 (w), 1011 (s), 978 (w), 886 (w), 800 (s), 748 (w), 725 (m), 532 (w), 467 (w) cm⁻¹.

m.p.: 238 °C decomposition (CH₂Cl₂).

6.6.5 6,13-Difluoro-5,14-dihydropentacene-5,14-diol (**171**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
pentacenequinone 170	[344.32]	1.00	~82.8	crude
NaBH ₄	[37.83]	10.0	828	31

A suspension of pentacenequinone **170** (crude, ~82.8 μmol , 1.00 eq.) and NaBH₄ (16 mg, 414 μmol , 5.00 eq.) in THF (3.1 mL) and EtOH (2.0 mL) was stirred at rt under exclusion of light. After 2.5 h, additional NaBH₄ (16 mg, 414 μmol , 5.00 eq.) was added and the mixture was stirred for another 1.5 h. The reaction was cooled to 0 °C and quenched with silica (1.00 g) until gas evolution stopped. The crude product was adsorbed onto the silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/Et₂O 3:2 \rightarrow 0:1) to obtain diol **171** (7 mg, 20.1 μmol , 24% over two steps) as yellow solid.

TLC: R_f = 0.31 (CH₂Cl₂/EtOAc 20:1).

¹H-NMR: 300 MHz, CD₂Cl₂; δ = 8.72 (s, 2H, *H*7 & *H*12), 8.11 (dd, *J* = 6.5, 3.4 Hz, 2H, 2 x *H*_{ar.}), 7.78 (dd, *J* = 5.7, 3.4 Hz, 2H, 2 x *H*_{ar.}), 7.59 (dd, *J* = 6.6, 3.2 Hz, 2H, 2 x *H*_{ar.}), 7.48 (dd, *J* = 5.7, 3.3 Hz, 2H, 2 x *H*_{ar.}), 6.37 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H, *H*5 & *H*14), 2.88 (s, 2H, 2 x OH) ppm.

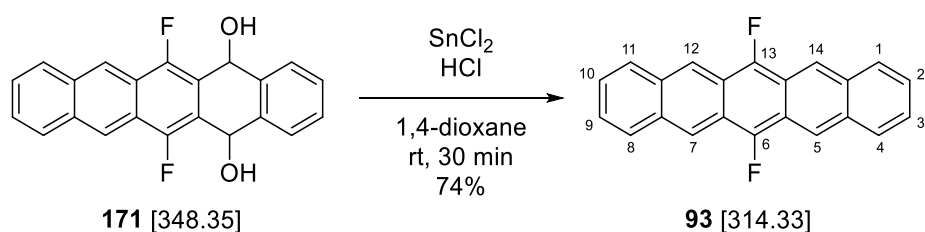
¹⁹F-NMR: 235 MHz, CD₂Cl₂; δ = -131.1 (s, 2F, *F*6 & *F*13) ppm.

HR-MS: APCI(-); *m/z* calc. for C₂₂H₁₁F₂O [*M*-H₂O-H]⁻: 329.0783, found: 329.0794.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3315 (s), 3108 (w), 2976 (w), 2927 (w), 2721 (w), 1681 (w), 1653 (w), 1612 (w), 1563 (w), 1477 (m), 1388 (m), 1368 (s), 1341 (w), 1317 (w), 1236 (w), 1175 (w), 1139 (w), 1027 (m), 991 (s), 972 (w), 935 (w), 900 (m), 809 (w), 781 (w), 759 (s), 741 (w), 726 (w), 664 (w), 635 (w), 552 (w), 530 (w), 480 (w), 460 (w) cm⁻¹.

m.p.: 82 °C decomposition (Et₂O).

6.6.6 6,13-Difluoropentacene (F₂PEN, **93**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
diol 171	[348.35]	1.00	17.2	6
SnCl ₂	[189.61]	10.0	172	33

2 M aq. HCl (0.20 mL) was added dropwise to a suspension of diol **171** (6 mg, 17.2 μmol, 1.00 eq.) and SnCl₂ (33 mg, 172 μmol, 10.0 eq.) in degassed 1,4-dioxane (1.6 mL). The mixture was stirred vigorously for 30 min at rt under exclusion of light. The precipitate was centrifuged (13000 rpm, 3 min) and washed with H₂O (1.0 mL) and acetone (1.0 mL) to obtain F₂PEN **93** (4 mg, 12.7 μmol, 74%) as dark purple solid.

¹H-NMR: 300 MHz, C₆D₆; δ = 8.82 (s, 4H, *H5* & *H7* & *H12* & *H14*), 7.63 (dd, *J* = 6.6, 3.2 Hz, 4H, *H1* & *H4* & *H8* & *H11*), 7.04 (dd, *J* = 6.7, 3.2 Hz, 4H, *H2* & *H3* & *H9* & *H10*) ppm.

¹⁹F-NMR: 235 MHz, C₆D₆; δ = −132.1 (s, 2F, *F6* & *F13*) ppm.

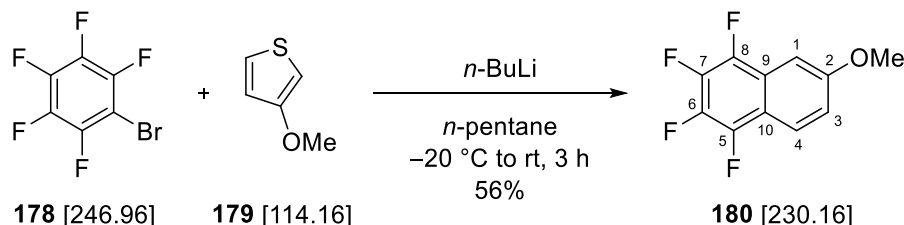
HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₂₂H₁₂F₂ [*M*]⁺: 314.09071, found: 314.09089.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3042 (w), 2960 (w), 2919 (w), 1740 (w), 1670 (w), 1612 (w), 1572 (w), 1485 (w), 1447 (m), 1358 (s), 1341 (w), 1293 (w), 1270 (w), 1205 (w), 1180 (w), 1133 (w), 1050 (w), 1003 (m), 952 (w), 925 (w), 865 (s), 762 (w), 734 (s), 671 (m), 629 (w), 565 (w), 536 (w), 513 (w), 482 (w), 455 (s) cm^{−1}.

m.p.: 288 °C decomposition (1,4-dioxane).

6.7 Synthesis of F₈DNTT

6.7.1 1,2,3,4-Tetrafluoro-6-methoxynaphthalene (**180**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
thiophene 179	[114.16]	[1.14]	1.00	2.00	0.23	0.20
benzene 178	[246.96]	[1.98]	2.50	5.00	1.23	0.62
<i>n</i> -BuLi (2.5 M, <i>n</i> -hexane)	[64.05]	-	2.00	4.00	-	1.60

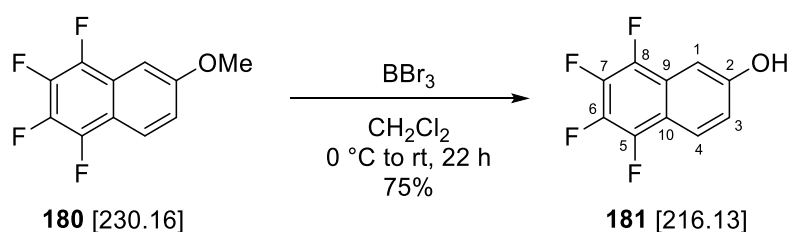
n-BuLi (2.5 M in hexane, 1.60 mL, 4.00 mmol, 2.00 eq.) was added dropwise to a solution of thiophene **179** (0.20 mL, 2.00 mmol, 1.00 eq.) and benzene **178** (0.62 mL, 5.00 mmol, 2.50 eq.) in *n*-pentane (10 mL) at $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. The suspension was allowed to warm up to rt over 3 h and Et₂O (50 mL) was added. The mixture was washed successively with 2 M aq. HCl (20 mL), 13wt% aq. NaOCl (20 mL), 1 M aq. NaOH (20 mL) and brine (15 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and the crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane) to obtain naphthalene **180** (255 mg, 1.11 mmol, 56%) as light yellow solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[131]

TLC: $R_f = 0.32$ (*n*-pentane).

¹H-NMR: 250 MHz, CD₂Cl₂; $\delta = 7.95$ (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, *H*4), 7.29-7.24 (m, 2H, *H*1 & *H*3), 3.94 (s, 3H, *OMe*) ppm.

¹⁹F-NMR: 235 MHz, CD₂Cl₂; $\delta = -151.3$ (dd, $J = 19.1, 15.5$ Hz, 1F), -152.5 (t, $J = 16.7$ Hz, 1F), -160.0 (t, $J = 18.6$ Hz, 1F), -164.6 (t, $J = 18.9$ Hz, 1F) ppm.

6.7.2 5,6,7,8-Tetrafluoronaphthalen-2-ol (**181**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
methoxynaphthalene 180	[230.16]	1.00	1.08	248	-
BBr ₃ (1.0 M, CH ₂ Cl ₂)	[250.54]	4.00	4.31	-	4.31

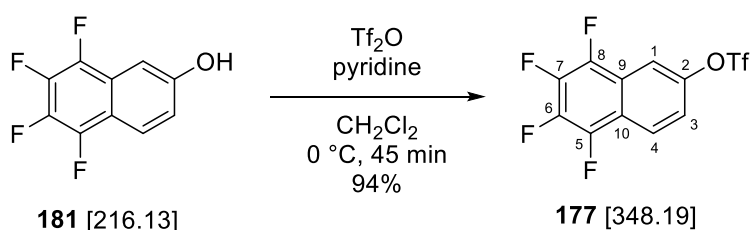
BBr₃ (1.0 M in CH₂Cl₂, 4.31 mL, 4.31 mmol, 4.00 eq.) was added to a solution of methoxynaphthalene **180** (248 mg, 1.08 mmol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (15 mL) at 0 °C. The solution was allowed to warm to rt and was stirred for 22 h. The mixture was cooled to 0 °C before H₂O (50 mL) and Et₂O (100 mL) were added. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with Et₂O (30 mL). The combined organic layers were washed with brine (30 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 5:1) to give naphthol **181** (174 mg, 806 μmol, 75%) as brownish solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[131]

TLC: $R_f = 0.52$ (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 250 MHz, CDCl₃; $\delta = 7.96$ (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, *H4*), 7.32-7.31 (m, 1H, *H1*), 7.20 (dd, $J = 9.1, 2.2$ Hz, 1H, *H3*), 5.23 (s, 1H, OH) ppm.

¹⁹F-NMR: 235 MHz, CDCl₃; $\delta = -150.3$ (dd, $J = 18.6, 15.8$ Hz, 1F), -151.8 (dd, $J = 17.3, 15.5$ Hz, 1F), -158.4 (t, $J = 18.6$ Hz, 1F), -163.1 (t, $J = 18.8$ Hz, 1F) ppm.

6.7.3 5,6,7,8-Tetrafluoronaphthalen-2-yl trifluoromethanesulfonate (**177**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
naphthol 181	[216.13]	-	1.00	7.31	1.58	-
Tf ₂ O	[282.14]	[1.68]	1.30	9.50	2.68	1.60
pyridine	[79.10]	[0.98]	1.50	11.0	0.87	0.89

Tf₂O (1.60 mL, 9.50 mmol, 1.30 eq.) was added dropwise to a solution of naphthol **181** (1.58 g, 7.31 mmol, 1.00 eq.) and pyridine (0.89 mL, 11.0 mmol, 1.50 eq.) in CH₂Cl₂ (28 mL) at 0 °C. The solution was stirred for 45 min at 0 °C before sat. aq. NaHCO₃ (50 mL) was added. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 50 mL). The combined organic layers were washed with 2 M aq. HCl (50 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane) to obtain triflate **177** (2.39 g, 6.86 mmol, 94%) as colorless solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[131]

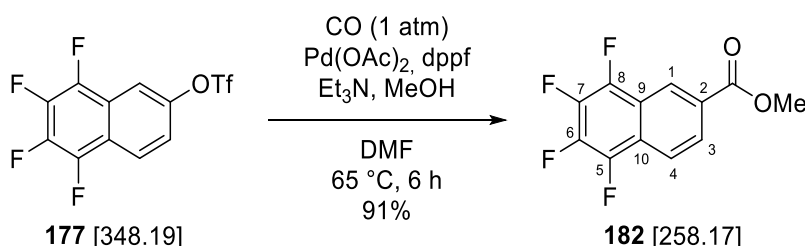
TLC: R_f = 0.61 (*n*-pentane/EtOAc 50:1).

¹H-NMR: 250 MHz, CDCl₃; δ = 8.19 (d, J = 9.3 Hz, 1H, *H4*), 7.97 (s, 1H, *H1*), 7.52 (dd, J = 9.3, 2.2 Hz, 1H, *H3*) ppm.

¹⁹F-NMR: 235 MHz, CDCl₃; δ = -72.6 (s, 3F, CF₃), -147.9 - -148.1 (m, 2F), -154.6 --154.8 (m, 1F), -155.6 - -155.8 (m, 1F) ppm.

m.p.: 44 °C (*n*-pentane).

6.7.4 Methyl 5,6,7,8-tetrafluoro-2-naphthoate (**182**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
triflate 177	[348.19]	-	1.00	3.02	1052	-
dppf	[554.38]	-	0.10	0.30	166	-
Pd(OAc) ₂	[224.50]	-	0.05	0.15	33.7	-
Et ₃ N	[101.19]	[0.73]	2.00	6.04	611	0.84

Triflate **177** (1.05 g, 3.02 mmol, 1.00 eq.), dppf (166 mg, 0.30 mmol, 0.10 eq.) and Pd(OAc)₂ (33.7 mg, 0.15 mmol, 0.05 eq.) were dissolved in DMF (5.0 mL) in a 100 mL Schlenk flask and Et₃N (0.84 mL, 6.04 mmol, 2.00 eq.) and MeOH (2.8 mL) were added. The mixture was degassed and purged with CO (3 x) and then stirred at 65 °C for 6 h. H₂O (50 mL) and brine (10 mL) were added and the mixture was extracted with Et₂O (3 x 60 mL). The combined organic layers were washed with 2 M aq. HCl (40 mL) and brine (30 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 29:1) to obtain ester **182** (706 mg, 2.73 mmol, 91%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.46 (*n*-pentane/EtOAc 20:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 8.79 (s, 1H, *H*1), 8.18 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, *H*3), 8.11 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, *H*4), 4.01 (s, 3H, CO₂Me) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 166.1 (s, 1C, CO₂Me), 142.2 (dddd, *J* = 252.4, 10.4, 5.0, 2.6 Hz, 1C, CF), 143.0 (dddd, *J* = 253.8, 10.3, 5.0, 2.8 Hz, 1C, CF), 139.5 (dtd, *J* = 256.1, 15.0, 3.0 Hz, 1C, CF), 138.4 (dtd, *J* = 254.3, 15.6, 2.7 Hz, 1C, CF), 129.3 (s, 1C, C2), 127.1 (s, 1C, C3), 123.2-123.1 (m, 1C, C1), 121.7-121.5 (m, 1C, C_q), 120.8-120.7 (m, 1C, C4), 119.1 (dd, *J* = 14.6, 3.9 Hz, 1C, C_q), 52.8 (s, 1C, CO₂Me) ppm.

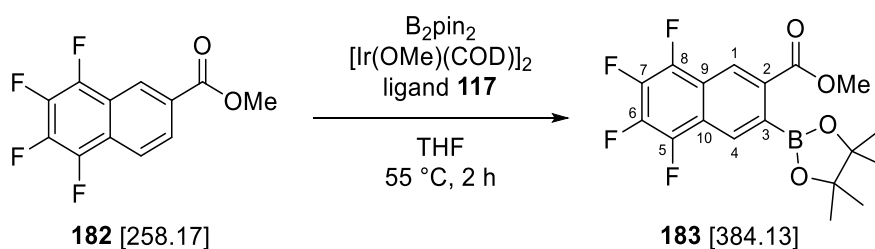
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -147.4 - -147.5 (m, 1F), -148.8 - -149.0 (m, 1F), -154.3 (dt, *J* = 18.5, 2.0 Hz, 1F), -156.8 - -156.9 (m, 1F) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₁₂H₆F₄O₂ [M]⁺: 258.03039, found: 258.02913.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3098 (w), 3058 (w), 3022 (w), 2961 (w), 1723 (s), 1667 (w), 1617 (w), 1518 (w), 1492 (s), 1459 (m), 1422 (w), 1367 (s), 1299 (m), 1278 (w), 1249 (m), 1193 (w), 1132 (w), 1106 (m), 1037 (m), 995 (w), 954 (m), 910 (w), 853 (w), 816 (w), 772 (w), 753 (w), 715 (w), 672 (w), 637 (w), 536 (w), 448 (w) cm^{-1} .

m.p.: 74 °C (EtOAc).

6.7.5 Methyl-5,6,7,8-tetrafluoro-3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-naphthoate (**183**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]
ester 182	[258.17]	1.00	1.25	323
$[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$	[662.86]	0.025	0.03	20.5
ligand 117	[376.55]	0.05	0.06	23.3
B_2pin_2	[253.94]	1.00	1.25	317

A solution of ester **182** (323 mg, 1.25 mmol, 1.00 eq.), B_2pin_2 (317 mg, 1.25 mmol, 1.00 eq.), $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ (20.5 mg, 0.03 mmol, 0.025 eq.) and ligand **117** (23.3 mg, 0.06 mmol, 0.05 eq.) in THF (1.6 mL) was degassed and purged with argon (3 x) and stirred at 55 °C. After 2 h sat. aq. NH_4Cl (30 mL) and H_2O (10 mL) were added and the mixture was extracted with EtOAc (3 x 30 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL), dried over MgSO_4 and filtered over a short plug of celite and silica. The solvent was removed under reduced pressure and the crude boronic ester **183** was used in the next step without further purification.

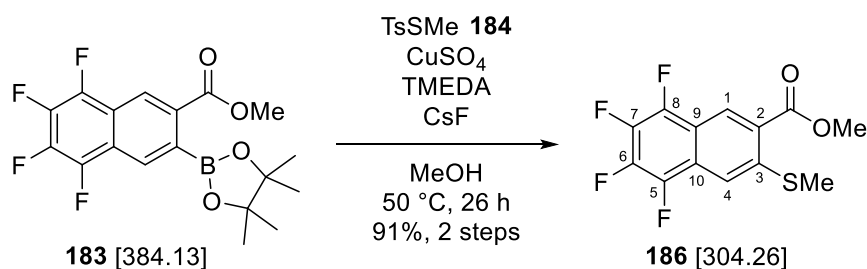
^1H -NMR: 250 MHz, CDCl_3 ; δ = 8.68 (s, 1H, *H1*), 8.18 (s, 1H, *H4*), 4.00 (s, 3H, CO_2Me), 1.47 (s, 12H, 4 x CH_3) ppm.

^{19}F -NMR: 235 MHz, CDCl_3 ; δ = -148.3 (t, J = 17.3 Hz, 1F), -149.3 (t, J = 17.3 Hz, 1F), -154.8 (t, J = 18.5 Hz, 1F), -156.7 (t, J = 18.4 Hz, 1F) ppm.

^{11}B -NMR: 160 MHz, CDCl_3 ; δ = 22.31 (s, 1B) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{O}_4$ $[\text{M}]^+$: 384.11560, found: 384.11594.

6.7.6 Methyl 5,6,7,8-tetrafluoro-3-(methylthio)-2-naphthoate (**186**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [μ L]
boronic ester 183	[384.13]	-	1.00	~1.25	crude	-
TsSMe (184)	[202.29]	-	1.20	1.50	303	-
CuSO ₄	[159.61]	-	0.10	0.13	21	-
TMEDA	[116.24]	[0.77]	0.12	0.15	17	22.6
CsF	[151.90]	-	2.00	2.50	380	-

TMEDA (22.6 μ L, 0.15 mmol, 0.12 eq.) was added to a suspension of boronic ester **183** (crude, ~1.25 mmol, 1.00 eq.), TsSMe (**184**, 303 mg, 1.50 mmol, 1.20 eq.), CuSO₄ (21 mg, 0.13 mmol, 0.10 eq.) and CsF (380 mg, 2.50 mmol, 2.00 eq.) in MeOH (12.7 mL). The mixture was stirred at 50 °C for 26 h and was then filtered over a short plug of celite and rinsed with EtOAc (150 mL). The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 49:1) to give thioether **186** (346 mg, 1.14 mmol, 91% over two steps) as light yellow solid.

TLC: R_f = 0.58 (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 8.69 (d, J = 1.4 Hz, 1H, *H1*), 7.69 (s, 1H, *H4*), 4.00 (s, 3H, CO₂Me), 2.57 (s, 3H, SMe) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 166.0 (s, 1C, CO₂Me), 142.8 (dddd, J = 254.3, 10.2, 5.2, 2.7 Hz, 1C, CF), 141.8 (s, 1C, C3), 141.2 (dddd, J = 251.5, 10.7, 4.7, 2.2 Hz, 1C, CF), 140.0 (dtd, J = 256.3, 15.5, 3.4 Hz, 1C, CF), 137.5 (dtd, J = 252.9, 15.4, 2.9 Hz, 1C, CF), 127.6 (s, 1C, C2), 124.8-124.7 (m, 1C, *C1*), 121.5-121.4 (m, 1C, *C_q*), 115.8 (dd, J = 14.7, 4.1 Hz, 1C, *C_q*), 114.3-114.2 (m, 1C, C4), 52.8 (s, 1C, CO₂Me), 16.1 (s, 1C, SMe) ppm.

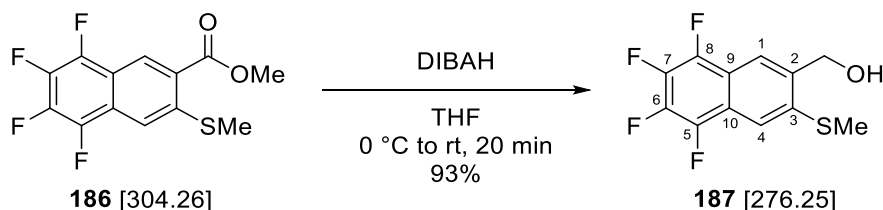
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -147.7 - -147.8 (m, 1F), -150.4 (t, J = 16.9 Hz, 1F), -153.5 (td, J = 18.3, 2.9 Hz, 1F), -158.9 (t, J = 18.3 Hz, 1F) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₁₃H₈F₄O₂S [M]⁺: 304.01811, found: 304.01533.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3001 (w), 2960 (w), 2929 (w), 2848 (w), 1720 (s), 1665 (w), 1600 (m), 1505 (m), 1455 (m), 1437 (w), 1413 (w), 1384 (w), 1341 (m), 1290 (w), 1264 (w), 1232 (s), 1192 (w), 1130 (m), 1108 (w), 1068 (s), 1000 (w), 969 (w), 932 (w), 862 (w), 815 (w), 785 (w), 742 (w), 655 (w), 614 (w), 447 (w) cm^{-1} .

m.p.: 149 °C (EtOAc).

6.7.7 (5,6,7,8-Tetrafluoro-3-(methylthio)naphthalen-2-yl)methanol (**187**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [mL]
ester 186	[304.26]	1.00	273	83	-
DIBAH (1.0 M, CH ₂ Cl ₂)	[142.22]	3.00	818	-	0.82

DIBAH (1.0 M in CH₂Cl₂, 0.82 mL, 818 μmol, 3.00 eq.) was added dropwise to a suspension of ester **186** (83 mg, 273 μmol, 1.00 eq.) in THF (2.2 mL) at 0 °C. The solution was stirred for 20 min at rt before H₂O (5 mL) and 2 M aq. HCl (10 mL) were added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 25 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 5:1) to obtain alcohol **187** (70 mg, 255 μmol, 93%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.36 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 8.06 (s, 1H, *H*1), 7.65 (s, 1H, *H*4), 4.88 (s, 2H, CH₂OH), 2.63 (s, 3H, *S*Me), 2.20 (s, 1H, OH) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 142.4 (dddd, J = 250.9, 10.1, 4.5, 3.0 Hz, 1C, CF), 141.3 (dddd, J = 250.1, 10.5, 4.9, 2.2 Hz, 1C, CF), 138.5 (s, 1C, C3), 138.3 (s, 1C, C2), 138.3 (dtd, J = 252.0, 15.4, 2.8 Hz, 1C, CF), 137.4 (dtd, J = 251.2, 15.2, 2.8 Hz, 1C, CF), 119.5 (dd, J = 14.4, 4.1 Hz, 1C, C_q), 118.0-117.9 (m, 1C, C1), 117.0 (dd, J = 14.0, 4.1 Hz, 1C, C_q), 114.1-113.9 (m, 1C, C4), 62.9 (s, 1C, CH₂OH), 15.2 (s, 1C, *S*Me) ppm.

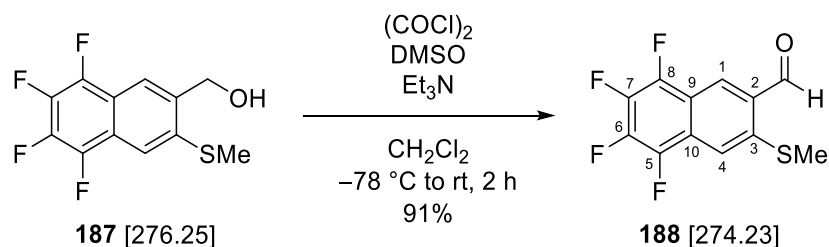
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -150.2 (dd, J = 18.3, 15.5 Hz, 1F), -151.6 (dd, J = 18.2, 15.6 Hz, 1F), -158.6 (t, J = 18.5 Hz, 1F), -160.4 (t, J = 18.6 Hz, 1F) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₁₂H₈F₄OS [M]⁺: 276.02320, found: 276.02215.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3306 (w), 2928 (w), 2886 (w), 2855 (w), 1668 (w), 1613 (m), 1508 (s), 1464 (m), 1418 (m), 1387 (w), 1363 (w), 1337 (m), 1252 (w), 1170 (w), 1122 (w), 1075 (w), 1052 (s), 993 (m), 959 (m), 886 (w), 855 (w), 785 (w), 737 (w), 709 (w), 672 (w), 641 (w), 530 (w), 438 (w) cm^{-1} .

m.p.: 150 °C (EtOAc).

6.7.8 5,6,7,8-Tetrafluoro-3-(methylthio)-2-naphthaldehyde (**188**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [μL]
alcohol 187	[276.25]	-	1.00	0.28	77	-
DMSO	[78.13]	[1.10]	3.00	0.84	66	60.0
oxalyl chloride	[126.93]	[1.48]	1.50	0.42	53	36.0
Et ₃ N	[101.19]	[0.73]	5.00	1.39	141	193

Oxalyl chloride (36.0 μL , 0.42 mmol, 1.50 eq.) was added to a solution of DMSO (60.0 μL , 0.84 mmol, 3.00 eq.) in CH_2Cl_2 (5.0 mL) at -78°C . The solution was stirred for 10 min before it was added to a suspension of alcohol **187** (77 mg, 0.28 mmol, 1.00 eq.) in CH_2Cl_2 (5.0 mL) at -78°C . The mixture was stirred for 30 min and Et₃N (193 μL , 1.39 mmol, 5.00 eq.) was added. After stirring for 30 min at -78°C the cooling bath was removed and the solution was stirred for additional 15 min at rt. H₂O (20 mL) and brine (5 mL) were added and the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). The combined organic layers were dried over MgSO_4 and the crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 29:1) to obtain aldehyde **188** (70 mg, 255 μmol , 91%) as fluffy yellow solid.

TLC: R_f = 0.55 (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl_3 ; δ = 10.35 (s, 1H, CHO), 8.51 (d, J = 1.3 Hz, 1H, H1), 7.73 (s, 1H, H4), 2.61 (s, 3H, SMe) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl_3 ; δ = 190.6 (s, 1C, CHO), 143.1 (dddd, J = 254.9, 10.6, 4.5, 3.0 Hz, 1C, CF), 141.3 (dddd, J = 252.0, 10.0, 5.0, 2.0 Hz, 1C, CF), 141.1 (s, 1C, C3), 140.5 (dtd, J = 257.1, 15.1, 3.1 Hz, 1C, CF), 137.6 (dtd, J = 254.4, 15.3,

2.9 Hz, 1C, CF), 132.5 (s, 1C, C2), 128.5-128.4 (m, 1C, C1), 122.1-122.0 (m, 1C, C_q), 116.1 (dd, *J* = 15.2, 4.1 Hz, 1C, C_q), 114.8-114.7 (m, 1C, C4), 15.5 (s, 1C, SMe) ppm.

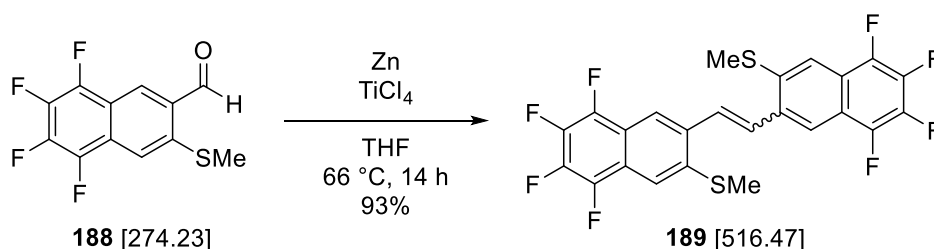
¹⁹F-NMR: 283 MHz, CDCl₃; δ = -147.1 - -147.3 (m, 1F), -150.1 (dd, *J* = 17.9, 16.5 Hz, 1F), -152.2 - -152.3 (m, 1F), -158.6 (t, *J* = 18.5 Hz, 1F) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₁₂H₆F₄OS [M]⁺: 274.00755, found: 274.00669.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 2927 (w), 2848 (w), 2734 (w), 1694 (s), 1668 (w), 1603 (m), 1507 (s), 1458 (s), 1420 (w), 1381 (w), 1343 (m), 1262 (w), 1184 (w), 1131 (w), 1077 (m), 1051 (w), 995 (m), 967 (w), 898 (w), 863 (w), 812 (w), 716 (w), 680 (w), 651 (w), 625 (w), 553 (w), 446 (w) cm⁻¹.

m.p.: 151 °C (EtOAc).

6.7.9 1,2-Bis(5,6,7,8-tetrafluoro-3-(methylthio)naphthalen-2-yl)ethene (189)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
aldehyde 188	[274.23]	-	1.00	0.37	100	-
zinc	[65.38]	-	3.00	1.09	71	-
TiCl ₄	[189.71]	[1.73]	3.00	1.09	207	0.12

TiCl₄ (0.12 mL, 1.09 mmol, 3.00 eq.) was added dropwise to a suspension of zinc-powder (71 mg, 1.09 mmol, 3.00 eq.) in THF (1.8 mL) at 0 °C. The mixture was stirred at 66 °C for 3 h and then cooled to rt. A solution of aldehyde **188** (100 mg, 365 μ mol, 1.00 eq.) in THF (1.2 mL) was added and the resulting mixture was stirred at 66 °C for 14 h. The reaction was carefully quenched by adding sat. aq. NaHCO₃ (2 mL) and the suspension was stirred vigorously for 1.5 h at rt. The mixture was filtered over a short plug of celite and rinsed with CH₂Cl₂ (200 mL). The solution was washed with brine (30 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (CH₂Cl₂) to obtain olefin **189** (88 mg, 170 μ mol, 93%) as yellow solid with low solubility. ¹H-NMR-spectroscopy showed an *E/Z*-ratio of 1:0.9.

TLC: *R_f* = 0.69 (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

¹H-NMR: *E*-isomer: 300 MHz, CD₂Cl₂; δ = 8.21 (s, 2H, 2 x *H_{ar}*), 7.74 (s, 2H, 2 x *H_{ar}*), 7.61 (s, 2H, 2 x *H_{olef}*), 2.65 (s, 6H, 2 x *SMe*) ppm.
Z-isomer: 300 MHz, CD₂Cl₂; δ = 7.68 (s, 2H, 2 x *H_{ar}*), 7.54 (s, 2H, 2 x *H_{ar}*), 7.04 (s, 2H, 2 x *H_{olef}*), 2.66 (s, 6H, 2 x *SMe*) ppm.

¹³C{¹⁹F}-NMR: *Z*-isomer: 126 MHz, C₂D₂Cl₄; δ = 141.7 (d, *J* = 3.8 Hz, 2C, 2 x *C8*), 140.9 (d, *J* = 3.8 Hz, 2C, 2 x *C5*), 140.2-140.1 (m, 2C, 2 x *C3*), 137.9 (s, 2C, 2 x *C6*), 136.7 (s, 2C, 2 x *C7*), 134.7 (dd, *J* = 12.1, 6.5 Hz, 2C, 2 x *C2*), 130.3 (d, *J* = 160.7 Hz, 2C, 2 x *C11*), 119.4 (d, *J* = 165.7 Hz, 2C, 2 x *C1*), 119.0 (d, *J* = 6.7 Hz, 2C, 2 x *C10*), 116.3 (d, *J* = 6.7 Hz, 2C, 2 x *C9*), 113.1 (d, *J* = 165.3 Hz, 2C, 2 x *C4*), 15.2 (q, *J* = 140.4 Hz, 2C, 2 x *SMe*) ppm.

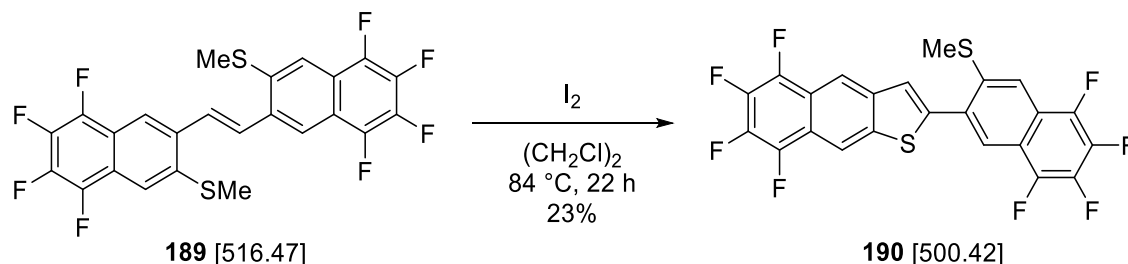
¹⁹F-NMR: *E*-isomer: 235 MHz, CD₂Cl₂; δ = -150.7 (t, *J* = 17.0 Hz, 2F), -151.9 (t, *J* = 16.9 Hz, 2F), -159.1 (t, *J* = 18.3 Hz, 2F), -161.3 (t, *J* = 18.5 Hz, 2F) ppm.
Z-isomer: 235 MHz, CD₂Cl₂; δ = -151.4 (t, *J* = 17.0 Hz, 2F), -152.2 (t, *J* = 16.9 Hz, 2F), -159.6 (t, *J* = 18.3 Hz, 2F), -162.0 (t, *J* = 18.5 Hz, 2F) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₂₄H₁₂F₈S₂ [M]⁺: 516.02527, found: 516.02332.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 2962 (w), 2924 (w), 1666 (w), 1599 (m), 1502 (s), 1456 (w), 1416 (m), 1383 (w), 1343 (m), 1314 (w), 1261 (w), 1233 (m), 1165 (w), 1148 (w), 1124 (w), 1070 (s), 1001 (s), 959 (m), 907 (w), 878 (w), 858 (w), 798 (w), 767 (w), 730 (w), 699 (w), 672 (m), 648 (w), 546 (w), 499 (w), 455 (w), 439 (w) cm⁻¹.

m.p.: 262 °C (CH₂Cl₂).

6.7.10 5,6,7,8-Tetrafluoro-2-(5,6,7,8-tetrafluoro-3-(methylthio)naphthalen-2-yl)naphtho-[2,3-*b*]thiophene (190)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
olefin 189	[516.47]	1.00	85.2	44
iodine	[253.81]	29.0	2471	627

A suspension of olefin **189** (44 mg, 85.2 μmol, 1.00 eq.) and powdered iodine (627 mg, 2.47 mmol, 29.0 eq.) in dichloroethane (2.7 mL) was stirred at 84 °C for 22 h under exclusion of light. After cooling to rt, sat. aq. Na₂SO₃ (2 mL) was added and the suspension was stirred vigorously for 15 min. Additional sat. aq. Na₂SO₃ (18 mL) was added and the mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 20 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 19:1) to obtain naphthothiophene **190** (10 mg, 20.0 μmol, 23%) as light yellow solid.

TLC: $R_f = 0.25$ (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 30:1).

¹H-NMR: 300 MHz, CD₂Cl₂; $\delta = 8.61$ (s, 1H, *H_{ar.}*), 8.57 (s, 1H, *H_{ar.}*), 8.16 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, *H_{ar.}*), 7.80 (s, 1H, *H_{ar.}*), 7.76 (s, 1H, *H_{ar.}*), 2.61 (s, 3H, *SMe*) ppm.

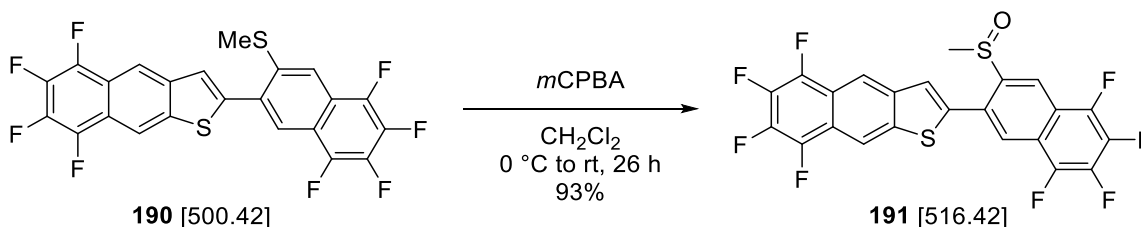
¹⁹F-NMR: 235 MHz, CD₂Cl₂; $\delta = -150.2$ (t, $J = 17.1$ Hz, 1F), -151.0 (t, $J = 16.5$ Hz, 1F), -151.5 (t, $J = 16.9$ Hz, 1F), -151.6 (t, $J = 16.1$ Hz, 1F), -157.6 (t, $J = 18.4$ Hz, 1F), -160.3 (t, $J = 17.4$ Hz, 1F), -160.5 (t, $J = 18.6$ Hz, 1F), -161.2 (t, $J = 17.7$ Hz, 1F) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₂₃H₈F₈O₂S₂ [M]⁺: 499.99397, found: 499.99125.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu} = 2957$ (w), 2921 (w), 2851 (w), 1714 (w), 1667 (w), 1592 (m), 1499 (m), 1464 (m), 1402 (w), 1379 (w), 1347 (s), 1255 (m), 1173 (w), 1117 (w), 1071 (s), 1007 (w), 966 (m), 883 (m), 860 (w), 800 (w), 741 (w), 709 (w), 657 (w), 634 (m), 537 (w), 432 (m) cm⁻¹.

m.p.: 237 °C decomposition (CH₂Cl₂).

6.7.11 5,6,7,8-Tetrafluoro-2-(5,6,7,8-tetrafluoro-3-(methylsulfinyl)naphthalen-2-yl)-naphtho[2,3-*b*]thiophene (191)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
naphthothiophene 190	[500.42]	1.00	56.0	28
<i>m</i> CPBA (77wt%, H ₂ O)	[172.57]	1.00	56.0	13

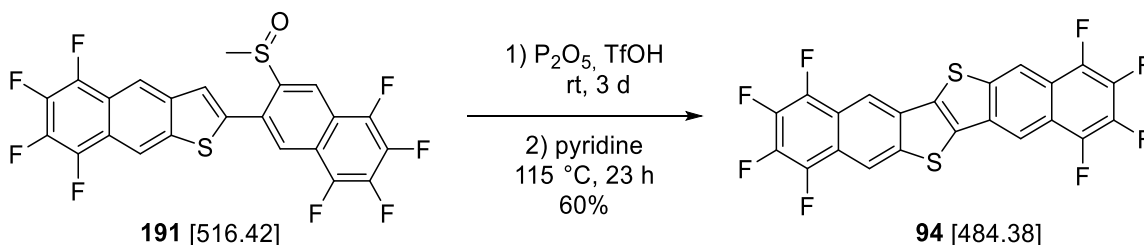
CH₂Cl₂ (2.0 mL) was added to a mixture of naphthothiophene **190** (28 mg, 56.0 μmol, 1.00 eq.) and *m*CPBA (13 mg, 56.0 μmol, 1.00 eq.) at 0 °C. The suspension was stirred for 5 min at 0 °C and then additional 26 h at rt. The mixture was poured into 1 M aq. K₂CO₃ (20 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (3 x 20 mL). The combined organic layers were washed with 1 M aq. K₂CO₃ (20 mL) and dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the crude sulfoxide **191** (27 mg, 52.3 μmol, 93%) was used in the next step without further purification.

¹H-NMR: 300 MHz, CD₂Cl₂; δ = 8.86 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H, *H_{ar.}*), 8.63 (s, 1H, *H_{ar.}*), 8.60 (s, 1H, *H_{ar.}*), 8.32 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, *H_{ar.}*), 7.74 (s, 1H, *H_{ar.}*), 2.55 (s, 3H, O*SMe*) ppm.

¹⁹F-NMR: 235 MHz, CD₂Cl₂; δ = −147.5 (t, *J* = 16.9 Hz, 1F), −148.6 (t, *J* = 16.9 Hz, 1F), −150.6 (t, *J* = 16.4 Hz, 1F), −151.3 (t, *J* = 16.3 Hz, 1F), −155.4 (t, *J* = 18.2 Hz, 1F), −155.7 (t, *J* = 18.3 Hz, 1F), −159.4 (t, *J* = 17.4 Hz, 1F), −160.5 (t, *J* = 17.5 Hz, 1F) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₂₃H₈F₈O₂S₂ [M]⁺: 515.98888, found: 515.98944.

6.7.12 1,2,3,4,8,9,10,11-Octafluoronaphtho[2,3-*b*]naphtho[2',3':4,5]thieno[2,3-*d*]-thiophene (F₈DNTT, **94)**



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [mL]
sulfoxide 191	[516.42]	-	1.00	62.0	32	-
P ₂ O ₅	[141.94]	-	1.00	62.0	8.8	-
TfOH	[150.08]	[1.71]	-	-	-	0.69
pyridine	[79.10]	[0.98]	-	-	-	0.57

TfOH (0.69 mL) was added to sulfoxide **191** (32 mg, 62.0 μmol, 1.00 eq.) and P₂O₅ (8.8 mg, 62.0 μmol, 1.00 eq.) and the suspension was stirred at rt for 3 d under exclusion of light. The mixture was cooled to 0 °C and ice-water (1.0 mL) was added. The precipitate was centrifuged (13000 rpm, 2 min), washed with H₂O (1.0 mL) and dried under reduced pressure. Pyridine (0.57 mL) was added and the suspension was stirred at 115 °C for 23 h. The mixture was cooled to rt and MeOH (2 mL) was added. The precipitate was centrifuged (13000 rpm, 2 min) and washed successively with MeOH (1.0 mL), H₂O (2 x 1.0 mL), acetone (2 x 1.0 mL), *n*-hexane (1.0 mL) and CH₂Cl₂ (4 x 1.0 mL) to obtain F₈DNTT **94** (18 mg, 37.2 μmol, 60%) as green solid.

¹H-NMR: 500 MHz, 343 K, C₂D₂Cl₄; δ = 8.70 (s, 2H, 2 x *H*_{ar.}), 8.60 (s, 2H, 2 x *H*_{ar.}) ppm.

¹⁹F-NMR: 471 MHz, 343 K, C₂D₂Cl₄; δ = −149.7 (t, *J* = 16.4 Hz, 2F), −150.3 (t, *J* = 16.4 Hz, 2F), −157.8 (t, *J* = 17.5 Hz, 2F), −158.7 (t, *J* = 17.6 Hz, 2F) ppm.

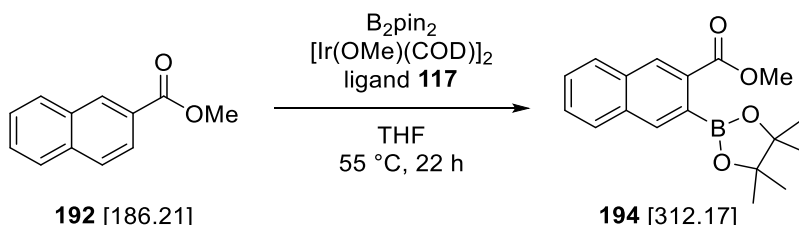
HR-MS: APCI(+); *m/z* calc. for C₂₂H₄F₈S₂ [M]⁺: 483.9627, found: 483.9626.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3085 (w), 1667 (m), 1609 (w), 1592 (w), 1501 (w), 1475 (w), 1460 (m), 1411 (w), 1353 (s), 1303 (w), 1250 (m), 1199 (w), 1177 (w), 1127 (m), 1065 (m), 1006 (s), 970 (s), 913 (w), 863 (m), 801 (m), 726 (w), 664 (w), 635 (m), 549 (m), 434 (m) cm^{−1}.

m.p.: >350 °C (CH₂Cl₂).

6.8 Synthesis of F₄DNTT

6.8.1 Methyl 3-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-2-naphthoate (**194**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]
ester 192	[186.21]	1.00	1.33	248
$[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$	[662.86]	0.025	0.03	22
ligand 117	[376.55]	0.05	0.07	25
B_2pin_2	[253.94]	1.00	1.33	338

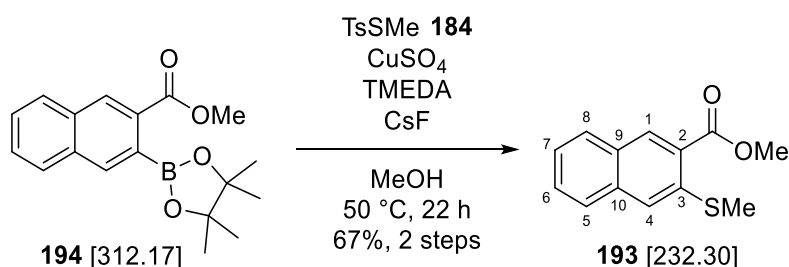
A solution of ester **192** (248 mg, 1.33 mmol, 1.00 eq.), B_2pin_2 (338 mg, 1.33 mmol, 1.00 eq.), $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ (22 mg, 0.03 mmol, 0.025 eq.) and ligand **117** (25 mg, 0.07 mmol, 0.05 eq.) in THF (1.7 mL) was degassed and purged with argon (3 x) and stirred at 55 °C. After 2 h sat. aq. NH_4Cl (30 mL) and H_2O (10 mL) were added and the mixture was extracted with EtOAc (3 x 30 mL). The combined organic layers were washed with brine (20 mL), dried over MgSO_4 and filtered over a short plug of celite and silica. The solvent was removed under reduced pressure and the crude boronic ester **194** was used in the next step without further purification.

¹H-NMR: 250 MHz, CDCl_3 ; δ = 8.49 (s, 1H, $H_{ar.}$), 7.99 (s, 1H, $H_{ar.}$), 7.92-7.84 (m, 2H, 2 x $H_{ar.}$), 7.60-7.50 (m, 2H, 2 x $H_{ar.}$), 3.97 (s, 3H, CO_2Me), 1.46 (s, 12H, 4 x CH_3) ppm.

¹¹B-NMR: 160 MHz, CDCl_3 ; δ = 22.29 (s, 1B) ppm.

HR-MS: APCI(+); m/z calc. for $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{BF}_4\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 313.1609, found: 313.1614.

6.8.2 Methyl 3-(methylthio)-2-naphthoate (**193**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [μ L]
boronic ester 194	[312.17]	-	1.00	~1.33	crude	-
TsSMe (184)	[202.29]	-	1.20	1.60	324	-
CuSO ₄	[159.61]	-	0.10	0.13	21	-
TMEDA	[116.24]	[0.77]	0.12	0.16	19	24.7
CsF	[151.90]	-	2.00	2.66	404	-

TMEDA (24.7 μ L, 0.16 mmol, 0.12 eq.) was added to a suspension of boronic ester **194** (crude, ~1.33 mmol, 1.00 eq.), TsSMe (**184**, 324 mg, 1.60 mmol, 1.20 eq.), CuSO₄ (21 mg, 0.13 mmol, 0.10 eq.) and CsF (404 mg, 2.66 mmol, 2.00 eq.) in MeOH (14 mL). The mixture was stirred at 50 °C for 22 h and was then filtered over a short plug of celite and rinsed with EtOAc (60 mL). The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 29:1) to give thioether **193** (207 mg, 891 μ mol, 67% over two steps) as light yellow solid.

TLC: R_f = 0.23 (*n*-pentane/EtOAc 29:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 8.54 (s, 1H, *H1*), 7.85 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, *H8*), 7.76 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, *H5*), 7.57-7.54 (m, 2H, *H4* & *H7*), 7.46-7.42 (m, 1H, *H6*), 3.98 (s, 3H, CO₂Me), 2.57 (s, 3H, *SMe*) ppm.

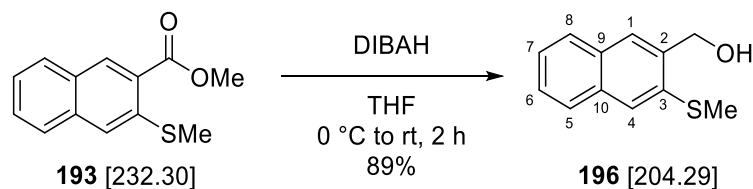
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 167.1 (s, 1C, CO₂Me), 138.1 (s, 1C, *C3*), 135.4 (s, 1C, *C9*), 132.8 (s, 1C, *C1*), 129.5 (s, 1C, *C10*), 129.0 (s, 1C, *C8*), 129.0 (s, 1C, *C7*), 126.6 (s, 1C, *C5*), 125.8 (s, 2C, *C2* & *C6*), 122.6 (s, 1C, *C4*), 52.4 (s, 1C, CO₂Me), 16.1 (s, 1C, *SMe*) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₁₃H₁₂O₂S [M]⁺: 232.05580, found: 232.05643.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 2990 (w), 2949 (w), 2919 (w), 1716 (s), 1625 (w), 1584 (w), 1488 (w), 1435 (w), 1347 (w), 1314 (w), 1276 (s), 1226 (w), 1201 (m), 1136 (w), 1110 (m), 1018 (w), 951 (w), 902 (w), 874 (w), 842 (w), 812 (w), 782 (w), 746 (w), 608 (w), 474 (w) cm⁻¹.

m.p.: 75 °C (EtOAc).

6.8.3 (3-(Methylthio)naphthalen-2-yl)methanol (**196**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
ester 193	[232.30]	1.00	0.79	183	-
DIBALH (1.0 M, CH ₂ Cl ₂)	[142.22]	3.00	2.36	-	2.4

DIBALH (1.0 M in CH₂Cl₂, 2.4 mL, 2.36 mmol, 3.00 eq.) was added dropwise to a suspension of ester **193** (183 mg, 788 μmol, 1.00 eq.) in THF (6.4 mL) at 0 °C. The solution was stirred for 2 h at rt before H₂O (10 mL) and 2 M aq. HCl (10 mL) were added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (4 x 20 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 5:1) to obtain alcohol **196** (143 mg, 700 μmol, 89%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.29 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.82 (s, 1H, *H*1), 7.79 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, *H*8), 7.75 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, *H*5), 7.60 (s, 1H, *H*4), 7.48-7.45 (m, 1H, *H*7), 7.44-7.41 (m, 1H, *H*6), 4.89 (s, 2H, CH₂OH), 2.60 (s, 3H, *S*Me), 2.25 (s, 1H, OH) ppm.

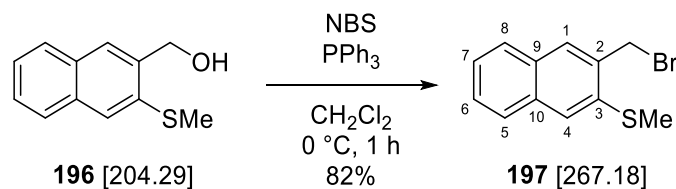
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 136.8 (s, 1C, *C*2), 135.2 (s, 1C, *C*3), 133.5 (s, 1C, *C*9), 131.4 (s, 1C, *C*10), 127.9 (s, 1C, *C*8), 126.8 (s, 1C, *C*1), 126.6 (s, 2C, *C*5 & *C*7), 125.7 (s, 1C, *C*6), 124.2 (s, 1C, *C*4), 63.7 (s, 1C, CH₂OH), 16.0 (s, 1C, *S*Me) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₁₂H₁₂OS [M]⁺: 204.06089, found: 204.06125.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3348 (m), 3051 (w), 2983 (w), 2918 (w), 2873 (w), 1626 (w), 1592 (w), 1490 (w), 1431 (s), 1390 (w), 1314 (w), 1273 (w), 1205 (w), 1158 (w), 1131 (m), 1053 (w), 1029 (m), 1006 (w), 954 (w), 891 (w), 868 (s), 746 (s), 600 (w), 476 (m) cm⁻¹.

m.p.: 63 °C (EtOAc).

6.8.4 (3-(Bromomethyl)naphthalen-2-yl)(methyl)sulfane (**197**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [g]
alcohol 196	[204.29]	1.00	2.21	0.45
PPh ₃	[262.28]	2.00	4.42	1.16
NBS	[177.99]	2.00	4.42	0.79

NBS (787 mg, 4.42 mmol, 2.00 eq.) was added in portions over 3 min to a solution of alcohol **196** (451 mg, 2.21 mmol, 1.00 eq.) and PPh₃ (1.16 g, 4.42 mmol, 2.00 eq.) in CH₂Cl₂ (10.6 mL) at 0 °C. The solution was stirred at 0 °C for 1 h before H₂O (50 mL) and brine (15 mL) were added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄ and filtered through a short plug of silica. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 49:1) to obtain benzyl bromide **197** (486 mg, 1.82 mmol, 82%) as colorless solid.

TLC: $R_f = 0.73$ (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.85 (s, 1H, *H*1), 7.78-7.74 (m, 2H, *H*5 & *H*8), 7.63 (s, 1H, *H*4), 7.50-7.46 (m, 1H, *H*7), 7.44-7.41 (m, 1H, *H*6), 4.80 (s, 2H, CH₂Br), 2.64 (s, 3H, *SMe*) ppm.

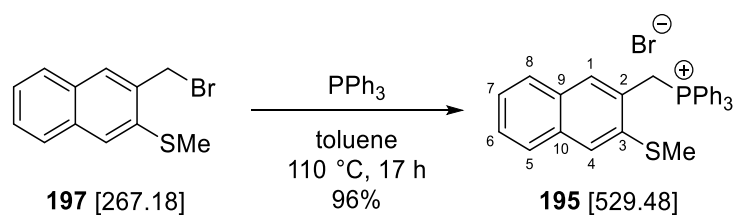
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 136.3 (s, 1C, *C*3), 134.0 (s, 1C, *C*2), 133.8 (s, 1C, *C*9), 131.2 (s, 1C, *C*10), 129.9 (s, 1C, *C*1), 127.9 (s, 1C, *C*8), 127.3 (s, 1C, *C*7), 126.7 (s, 1C, *C*5), 125.9 (s, 1C, *C*6), 124.9 (s, 1C, *C*4), 32.2 (s, 1C, CH₂Br), 16.4 (s, 1C, *SMe*) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₁₂H₁₁BrS [M]⁺: 265.97648, found: 265.97453.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 3019 (w), 2986 (w), 2965 (w), 2918 (w), 2855 (w), 1622 (w), 1586 (w), 1489 (w), 1432 (m), 1315 (w), 1275 (w), 1246 (w), 1208 (s), 1174 (w), 1151 (w), 1134 (w), 1115 (w), 1018 (m), 952 (w), 917 (w), 896 (w), 867 (m), 836 (w), 802 (w), 748 (s), 697 (w), 598 (w), 582 (m), 521 (w), 507 (w), 474 (m), 449 (w) cm⁻¹.

m.p.: 106 °C (*n*-pentane).

6.8.5 ((3-(Methylthio)naphthalen-2-yl)methyl)triphenylphosphoniumbromide (**195**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]
benzyl bromide 197	[267.18]	1.00	1.82	486
PPh ₃	[262.28]	1.20	2.18	572

A solution of benzyl bromide **197** (486 mg, 1.82 mmol, 1.00 eq.) and PPh₃ (572 mg, 2.18 mmol, 1.20 eq.) in toluene (20.6 mL) was stirred at 111 °C for 17 h. After cooling to rt, the precipitate was filtered, washed with toluene (3 x 10 mL) and dried under reduced pressure. Phosphonium bromide **195** (929 mg, 1.75 mmol, 96%) was obtained as colorless solid.

¹H-NMR: 500 MHz, DMSO-*d*₆; δ = 7.93-7.89 (m, 3H, 3 x *H*_{ar.}), 7.87 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, *H*_{ar.}), 7.79 (s, 1H, *H*_{ar.}), 7.74-7.70 (m, 6H, 6 x *H*_{ar.}), 7.65-7.61 (m, 6H, 6 x *H*_{ar.}), 7.57-7.51 (m, 3H, 3 x *H*_{ar.}), 7.44-7.41 (m, 1H, *H*_{ar.}), 5.23 (d, *J* = 14.6 Hz, 2H, CH₂PPh₃), 2.26 (s, 3H, *SMe*) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, DMSO-*d*₆; δ = 137.4 (d, *J* = 5.0 Hz, 1C, *C*_{q.}), 135.2 (d, *J* = 2.6 Hz, 3C, 3 x *C*_{ar.}), 134.1 (d, *J* = 9.9 Hz, 6C, 6 x *C*_{ar.}), 133.1 (d, *J* = 2.0 Hz, 1C, *C*_{q.}), 130.5 (d, *J* = 7.0 Hz, 1C, *C*_{ar.}), 130.2 (d, *J* = 13.0 Hz, 6C, 6 x *C*_{ar.}), 130.2-130.1 (m, 1C, *C*_{q.}), 127.4 (s, 1C, *C*_{ar.}), 127.2 (s, 1C, *C*_{ar.}), 126.8 (s, 1C, *C*_{ar.}), 126.3 (s, 1C, *C*_{ar.}), 125.6 (d, *J* = 2.0 Hz, 1C, *C*_{ar.}), 124.2 (d, *J* = 9.0 Hz, 1C, *C*_{q.}), 117.5 (d, *J* = 85.4 Hz, 3C, 3 x *C*_{q.P}), 26.9 (d, *J* = 48.2 Hz, 1C, CH₂PPh₃), 16.2 (s, 1C, *SMe*) ppm.

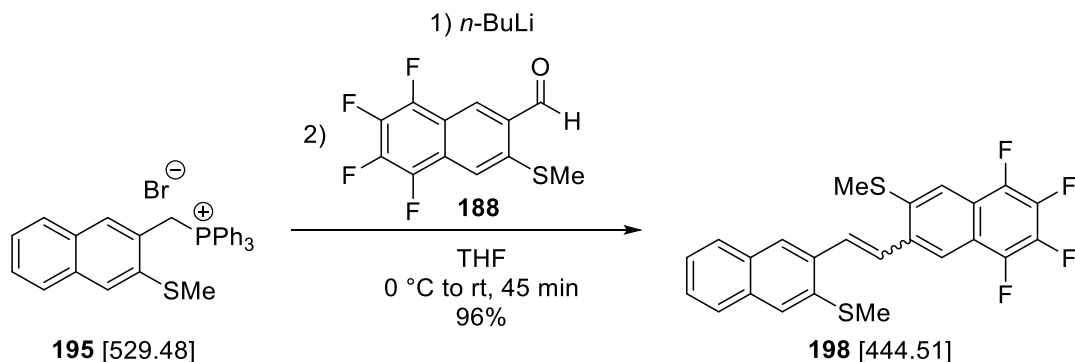
³¹P-NMR: 202 MHz, DMSO-*d*₆; δ = 23.1 (s, 1P, PPh₃) ppm.

HR-MS: ESI(+); *m/z* calc. for C₃₀H₂₆PS [M-Br]⁺: 449.1487, found: 449.1485.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3041 (w), 3004 (w), 2988 (w), 2928 (w), 2914 (w), 2843 (w), 2775 (w), 1585 (w), 1486 (w), 1436 (m), 1404 (w), 1316 (w), 1191 (w), 1162 (w), 1108 (s), 1014 (w), 995 (w), 974 (w), 929 (w), 893 (w), 867 (w), 841 (w), 771 (w), 757 (w), 740 (s), 716 (w), 690 (s), 626 (w), 550 (m), 511 (s), 481 (w), 444 (w), 425 (w) cm⁻¹.

m.p.: 262 °C decomposition (toluene).

6.8.6 Methyl(5,6,7,8-tetrafluoro-3-(2-(3-(methylthio)naphthalen-2-yl)vinyl)naphthalen-2-yl)sulfane (**198**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [mL]
aldehyde 188	[274.23]	1.00	729	200	-
phosphonium bromide 195	[529.48]	1.10	802	425	-
<i>n</i> -BuLi (2.5 M, <i>n</i> -hexane)	[64.05]	1.09	795	-	0.32

n-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 0.32 mL, 795 μmol, 1.09 eq.) was added dropwise to a suspension of phosphonium bromide **195** (425 mg, 802 μmol, 1.10 eq.) in THF (58 mL) at 0 °C. The orange solution was stirred at 0 °C for 30 min before a pre-cooled solution of aldehyde **188** (200 mg, 729 μmol, 1.00 eq.) in THF (5.0 mL) was added dropwise. The ice-bath was removed and the solution was stirred at rt for 15 min before H₂O (50 mL) and brine (10 mL) were added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 60 mL) and the combined organic layers were washed with brine (30 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 29:1) to obtain olefin **198** (311 mg, 700 μmol, 96%) as light yellow solid. ¹⁹F-NMR-spectroscopy showed an *E/Z*-ratio of 1:0.16.

TLC: R_f = 0.30 (*n*-pentane/EtOAc 50:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CD₂Cl₂; δ = 7.70 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, *H*_{ar.}), 7.65 (s, 1H, *H*_{ar.}), 7.59-7.59 (m, 2H, 2 x *H*_{ar.}), 7.40-7.35 (m, 3H, 3 x *H*_{ar.}), 7.25-7.21 (m, 1H, *H*_{ar.}), 7.10 (dd, *J* = 11.8, 0.7 Hz, 1H, *H*_{olef.}), 6.94 (d, *J* = 11.8 Hz, 1H, *H*_{olef.}), 2.65 (s, 3H, *SMe*), 2.64 (s, 3H, *SMe*) ppm.

¹⁹F-NMR: 283 MHz, CD₂Cl₂; δ = -151.0 (dd, *J* = 18.5, 15.3 Hz, 1F), -152.1 (t, *J* = 16.9 Hz, 1F), -159.7 (t, *J* = 18.4 Hz, 1F), -161.8 (t, *J* = 18.3 Hz, 1F) ppm.

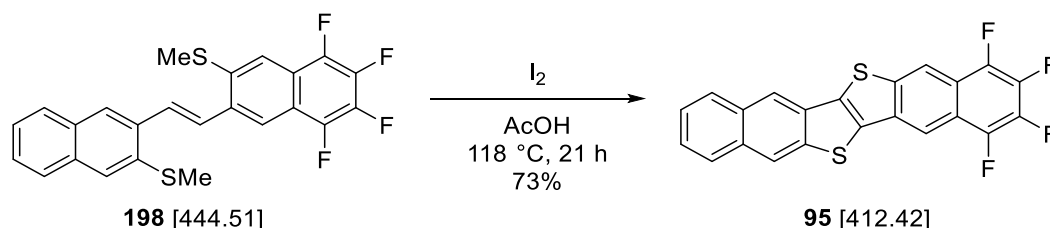
HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₂₄H₁₆F₄S₂ [M]⁺: 444.06295, found: 444.06325.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 2987 (w), 2921 (w), 2853 (w), 1666 (w), 1600 (m), 1504 (s), 1459 (w), 1419 (m), 1344 (m), 1317 (w), 1248 (w), 1204 (w), 1175 (w), 1128 (w),

1071 (s), 1018 (w), 993 (m), 963 (w), 898 (w), 870 (w), 841 (w), 797 (w), 745 (m), 691 (w), 666 (w), 643 (w), 599 (w), 475 (w), 440 (w) cm⁻¹.

m.p.: 167 °C (CH₂Cl₂).

6.8.7 1,2,3,4-Tetrafluoronaphtho[2,3-*b*]naphtho[2',3':4,5]thieno[2,3-*d*]thiophene (F₄DNTT, **95)**



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
olefin 198	[444.51]	1.00	90.0	40
iodine	[253.81]	29.0	2610	662

A suspension of olefin **198** (40 mg, 90.0 μmol, 1.00 eq.) and powdered iodine (662 mg, 2.61 mmol, 29.0 eq.) in AcOH (2.8 mL) was stirred at 118 °C for 21 h under exclusion of light. The mixture was cooled to rt and sat. aq. Na₂SO₃ (1 mL) was added and the suspension was stirred vigorously for 5 min. The precipitate was centrifuged (13000 rpm, 2 min) and successively washed with sat. aq. Na₂SO₃ (1.0 mL), H₂O (1.0 mL), acetone (1.0 mL) and CH₂Cl₂ (2 x 1.0 mL) to obtain F₄DNTT **95** (27 mg, 65.5 μmol, 73%) as green solid.

¹H-NMR: 500 MHz, 343 K, C₂D₂Cl₄; δ = 8.66 (s, 1H, *H_{ar.}*), 8.54 (s, 1H, *H_{ar.}*), 8.48 (s, 1H, *H_{ar.}*), 8.43 (s, 1H, *H_{ar.}*), 8.08-8.07 (m, 1H, *H_{ar.}*), 7.99-7.97 (m, 1H, *H_{ar.}*), 7.59-7.58 (m, 2H, 2 x *H_{ar.}*) ppm.

¹⁹F-NMR: 471 MHz, 343 K, C₂D₂Cl₄; δ = -150.0 (t, *J* = 16.4 Hz, 1F), -150.6 (t, *J* = 16.1 Hz, 1F), -158.8 (t, *J* = 17.9 Hz, 1F), -159.3 (t, *J* = 17.4 Hz, 1F) ppm.

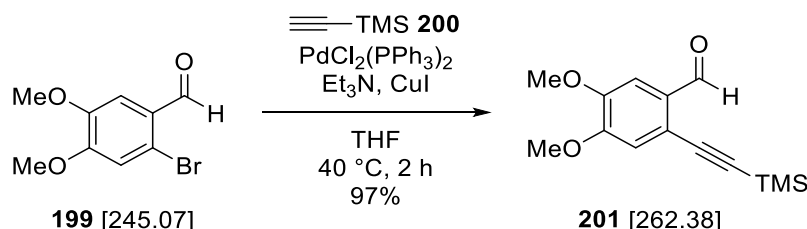
HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₂₂H₈F₄S₂ [*M*]⁺: 412.00035, found: 412.00176.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3259 (w), 1673 (w), 1592 (w), 1499 (m), 1463 (w), 1413 (w), 1383 (w), 1345 (m), 1247 (w), 1212 (w), 1121 (s), 1066 (w), 1031 (w), 1009 (m), 971 (m), 913 (w), 862 (m), 803 (w), 745 (m), 706 (w), 619 (s), 585 (w), 567 (w), 540 (w), 496 (w), 470 (w), 426 (w) cm⁻¹.

m.p.: >350 °C (CH₂Cl₂).

6.9 Synthesis of a *Push-Pull*-DNTT

6.9.1 4,5-Dimethoxy-2-((trimethylsilyl)ethynyl)benzaldehyde (**201**)



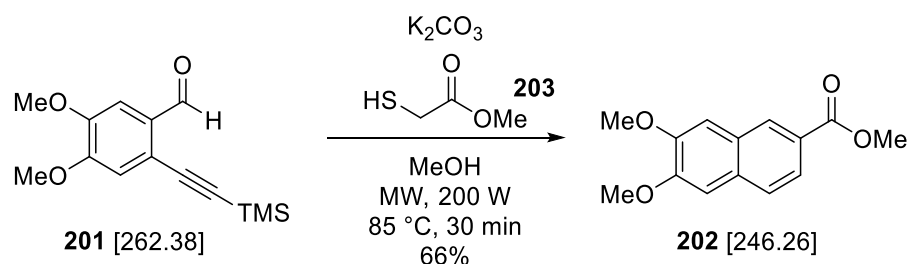
compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
aryl bromide 199	[245.07]	-	1.00	8.16	2.00	-
TMS-acetylene (200)	[98.22]	[0.69]	1.10	8.98	0.88	1.28
$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	[701.90]	-	0.05	0.41	0.29	-
CuI	[190.45]	-	0.025	0.20	0.04	-
Et_3N	[101.19]	[0.73]	2.00	16.3	1.65	2.26

TMS-acetylene (**200**, 1.28 mL, 8.98 mmol, 1.10 eq.) and CuI (38 mg, 0.20 mmol, 0.025 eq.) were added to a suspension of aryl bromide **199** (2.00 g, 8.16 mmol, 1.00 eq.), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (288 mg, 0.41 mmol, 0.05 eq.) and Et_3N (2.26 mL, 16.3 mmol, 2.00 eq.) in THF (13.1 mL). The mixture was stirred at 40 °C for 2 h before it was diluted with EtOAc (50 mL), adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 10:1) to obtain benzaldehyde **201** (2.07 g, 7.89 mmol, 97%) as colorless solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[165]

TLC: R_f = 0.35 (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl_3 ; δ = 10.39 (s, 1H, *CHO*), 7.38 (s, 1H, *H_{ar.}*), 6.98 (s, 1H, *H_{ar.}*), 3.96 (s, 3H, *OMe*), 3.94 (s, 3H, *OMe*), 0.28 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) ppm.

6.9.2 Methyl 6,7-dimethoxy-2-naphthoate (**202**)



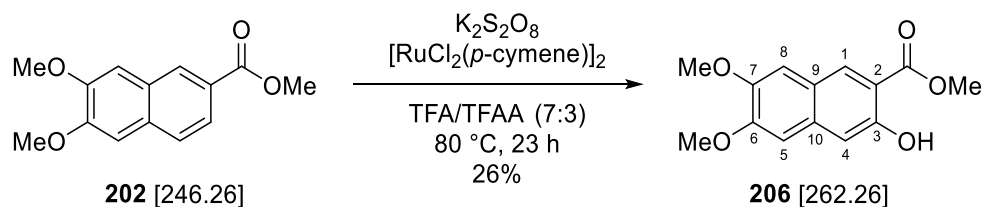
compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
benzaldehyde 201	[262.38]	-	1.00	0.62	161	-
methylmercaptoacetate (203)	[106.14]	[1.19]	1.00	0.62	65	0.05
K ₂ CO ₃	[138.20]	-	2.00	1.23	170	-

A suspension of benzaldehyde **201** (161 mg, 615 μmol , 1.00 eq.), methylmercaptoacetate (**203**, 54.9 μL , 615 μmol , 1.00 eq.) and K₂CO₃ (170 mg, 1.23 mmol, 2.00 eq.) in MeOH (8.0 mL) was irradiated in a microwave (200 W) at 85 $^\circ\text{C}$ for 30 min. The mixture was diluted with EtOAc (50 mL), adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 5:1) to obtain naphthalene **202** (100 mg, 406 μmol , 66%) as colorless solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[134]

TLC: R_f = 0.30 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; δ = 8.46 (d, J = 1.1 Hz, 1H, $H_{ar.}$), 7.93 (dd, J = 8.5, 1.7 Hz, 1H, $H_{ar.}$), 7.71 (d, J = 8.5 Hz, 1H, $H_{ar.}$), 7.21 (s, 1H, $H_{ar.}$), 7.15 (s, 1H, $H_{ar.}$), 4.03 (s, 3H, OMe), 4.02 (s, 3H, OMe), 3.96 (s, 3H, CO₂Me) ppm.

6.9.3 Methyl 3-hydroxy-6,7-dimethoxy-2-naphthoate (**206**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
naphthalene 202	[246.26]	1.00	203	50
K ₂ S ₂ O ₈	[270.32]	1.10	223	60
[RuCl ₂ (<i>p</i> -cymene)] ₂	[612.39]	0.025	5.08	3.1

A suspension of naphthalene **202** (50 mg, 203 μmol, 1.00 eq.), K₂S₂O₈ (60 mg, 223 μmol, 1.10 eq.) and [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ (3.1 mg, 5.08 μmol, 0.025 eq.) in TFA (1.4 mL) and TFAA (0.6 mL) was stirred at 80 °C for 23 h. The reaction was quenched by addition of H₂O (20 mL) and extracted with CH₂Cl₂ (2 x 30 mL). The combined organic layers were washed with sat. aq. NH₄Cl (20 mL) and dried over Na₂SO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 5:1) to obtain naphthol **206** (14 mg, 53.4 μmol, 26%) as light yellow solid.

TLC: R_f = 0.43 (*n*-pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 10.39 (s, 1H, OH), 8.30 (s, 1H, H₄), 7.16 (s, 1H, H₁), 7.05 (s, 1H, H₅), 6.94 (s, 1H, H₈), 4.00 (s, 3H, OMe), 4.00 (s, 3H, CO₂Me), 3.96 (s, 3H, OMe) ppm.

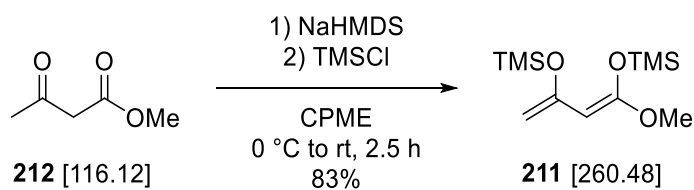
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 170.6 (s, 1C, CO₂Me), 156.0 (s, 1C, C₃), 152.6 (s, 1C, C₆), 148.4 (s, 1C, C₇), 134.9 (s, 1C, C₁₀), 130.2 (s, 1C, C₄), 122.7 (s, 1C, C₉), 112.0 (s, 1C, C₂), 110.7 (s, 1C, C₁), 107.1 (s, 1C, C₅), 104.6 (s, 1C, C₈), 56.1 (s, 1C, OMe), 56.0 (s, 1C, OMe), 52.5 (s, 1C, CO₂Me) ppm.

HR-MS: ESI(+); *m/z* calc. for C₁₄H₁₅O₅ [M+H]⁺: 263.0914, found: 263.0921.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3215 (w), 2956 (w), 2849 (w), 1724 (w), 1677 (m), 1633 (w), 1580 (w), 1514 (w), 1493 (w), 1441 (m), 1414 (w), 1398 (w), 1354 (w), 1298 (w), 1278 (w), 1235 (s), 1200 (w), 1163 (w), 1088 (w), 1012 (w), 953 (w), 909 (w), 867 (w), 796 (w), 752 (w), 704 (w), 609 (w), 477 (w) cm⁻¹.

m.p.: 119 °C (EtOAc).

6.9.4 (Z)-4-Methoxy-2,2,8,8-tetramethyl-6-methylene-3,7-dioxo-2,8-disilanon-4-ene (**211**)



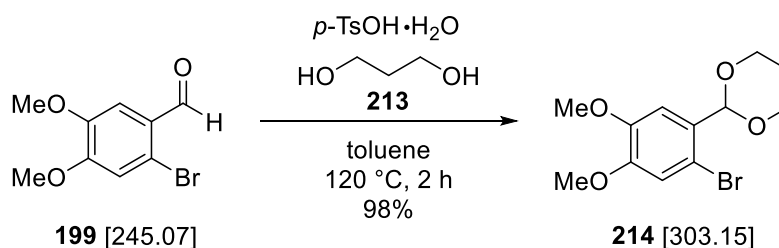
compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
methylacetoacetate (212)	[116.12]	[1.08]	1.00	46.5	5.40	5.00
NaHMDS (2.0 M, THF)	[183.37]	-	2.20	102	-	51.0
TMSCl	[108.64]	[0.86]	2.40	112	12.2	14.1

Methylacetoacetate (**212**, 5.00 mL, 46.5 mmol, 1.00 eq.) was added dropwise over 5 min to a solution of NaHMDS (2.0 M in THF, 51.0 mL, 102 mmol, 2.20 eq.) in CPME (47 mL) at 0 °C. The solution was stirred at 0 °C for 30 min before TMSCl (14.1 mL, 112 mmol, 2.40 eq.) was added dropwise over 5 min. The resulting suspension was stirred vigorously at 0 °C for 30 min and additional 1.5 h at rt before it was poured into a mixture of ice-water (125 mL) and *n*-hexane (50 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with *n*-hexane (100 mL). The combined organic layers were dried over Na₂SO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified *via* distillation under reduced pressure to obtain bisilylenolether **211** (10.0 g, 38.4 mmol, 83%) as colorless liquid. The analytical data were in agreement with the literature.^[137]

¹H-NMR: 300 MHz, C₆D₆; δ = 4.93 (s, 1H, *H*_{olef.}), 4.55 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H, *H*_{olef.}), 4.16 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H, *H*_{olef.}), 2.99 (s, 3H, *OMe*), 0.29 (s, 9H, OSi(CH₃)₃), 0.20 (s, 9H, OSi(CH₃)₃) ppm.

b.p.: 53 °C (*p* = 1.3·10⁻¹ mbar).

6.9.5 2-(2-Bromo-4,5-dimethoxyphenyl)-1,3-dioxane (214)



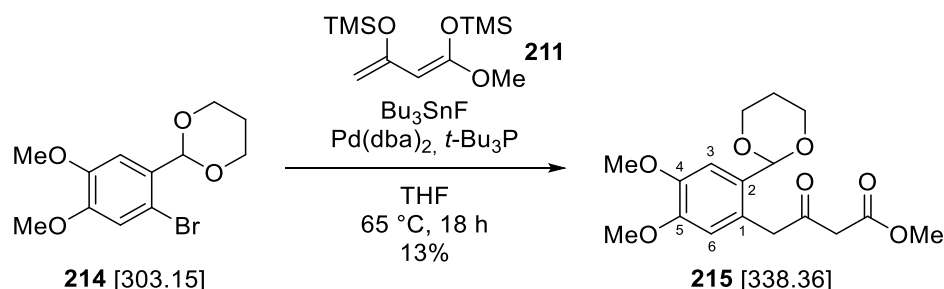
compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
benzaldehyde 199	[245.07]	-	1.00	12.2	3.00	-
1,3-propanediol (213)	[76.10]	[1.05]	3.00	36.7	2.79	2.66
<i>p</i> -TsOH·H ₂ O	[190.22]	-	0.10	1.22	0.23	-

1,3-Propanediol (**213**, 2.66 mL, 36.7 mmol, 3.00 eq.) was added to a suspension of *p*-TsOH·H₂O (232 mg, 1.22 mmol, 0.10 eq.) and benzaldehyde **199** (3.00 g, 12.2 mmol, 1.00 eq.) in toluene (37 mL). The mixture was stirred at 120 °C for 2 h with azeotropic removal of water before it was washed with brine (15 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 4:1 → 1:1) to obtain acetal **214** (3.63 g, 12.0 mmol, 98%) as colorless solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[137]

TLC: $R_f = 0.28$ (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; $\delta = 7.20$ (s, 1H, $H_{ar.}$), 6.98 (s, 1H, $H_{ar.}$), 5.70 (s, 1H, $H_{acet.}$), 4.29-4.24 (m, 2H, 2 x OCHH), 4.07-3.98 (m, 2H, 2 x OCHH), 3.91 (s, 3H, OMe), 3.86 (s, 3H, OMe), 2.33-2.16 (m, 1H, CHH), 1.47-1.42 (m, 1H, CHH) ppm.

6.9.6 Methyl 4-(2-(1,3-dioxan-2-yl)-4,5-dimethoxyphenyl)-3-oxobutanoate (**215**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
aryl bromide 214	[303.15]	1.00	1.65	500	-
bissilylenolether 211	[260.48]	1.40	2.31	602	-
<i>t</i> -Bu ₃ P (1.0 M, toluene)	[202.32]	0.06	0.10	-	0.10
Pd(dba) ₂	[575.00]	0.05	0.08	47	-
Bu ₃ SnF	[309.06]	1.40	2.31	714	-

A suspension of aryl bromide **214** (500 mg, 1.65 mmol, 1.00 eq.), Bu₃SnF (714 mg, 2.31 mmol, 1.40 eq.), Pd(dba)₂ (47 mg, 82.5 μmol, 0.05 eq.) and *t*-Bu₃P (1.0 M in toluene, 0.10 mL, 99.0 μmol, 0.06 eq.) in THF (6.6 mL) was degassed and purged with argon (4 x). The mixture was heated to 65 °C and bissilylenolether **211** (602 mg, 2.31 mmol, 1.40 eq.) was added. The reaction was stirred at 65 °C for 24 h, before sat. aq. KF (10 mL) was added. The suspension was stirred vigorously at rt for 1.5 h, filtered over celite and rinsed with EtOAc (50 mL). The layers were separated and the organic layer was washed with brine (20 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (silica/KF 9:1, *n*-pentane/EtOAc 1:1) to obtain β-ketoester **215** (71 mg, 210 μmol, 13%) as pale yellow solid.

TLC: $R_f = 0.29$ (*n*-pentane/EtOAc 1:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; $\delta = 7.10$ (s, 1H, *H*3), 6.69 (s, 1H, *H*6), 5.44 (s, 1H, *H*_{acet.}), 4.21-4.18 (m, 2H, 2 x OCHH), 3.94-3.85 (m, 10H, 2 x OMe & Ar-CH₂ & 2 x OCHH), 3.70 (s, 3H, CO₂Me), 3.39 (s, 2H, CH₂CO₂Me), 2.26-2.16 (m, 1H, CHH), 1.45-1.41 (m, 1H, CHH) ppm.

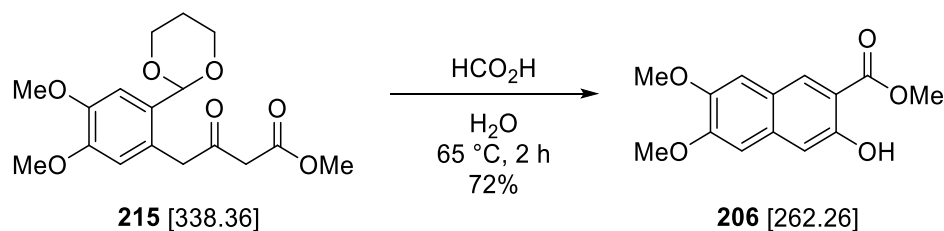
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; $\delta = 201.5$ (s, 1C, CO), 168.2 (s, 1C, CO₂Me), 149.3 (s, 1C, C4), 148.2 (s, 1C, C5), 129.9 (s, 1C, C1), 124.3 (s, 1C, C2), 114.5 (s, 1C, C6), 110.4 (s, 1C, C3), 100.8 (s, 1C, C_{acet.}), 67.4 (s, 2C, 2 x OCH₂), 56.2 (s, 1C, OMe), 56.1 (s, 1C, OMe), 52.3 (s, 1C, CO₂Me), 47.5 (s, 1C, CH₂CO₂Me), 47.5 (s, 1C, Ar-CH₂), 25.7 (s, 1C, CH₂) ppm.

HR-MS: ESI(+); *m/z* calc. for C₁₇H₂₂O₇Na [M+Na]⁺: 361.1258, found: 361.1266.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2852 (w), 1745 (m), 1715 (w), 1610 (w), 1519 (m), 1462 (w), 1435 (w), 1405 (w), 1372 (w), 1321 (w), 1266 (m), 1223 (w), 1200 (w), 1148 (w), 1121 (s), 1090 (w), 1066 (w), 1012 (m), 953 (w), 930 (w), 858 (w), 806 (w), 762 (w), 633 (w), 516 (w), 483 (w) cm^{-1} .

m.p.: 93 °C (EtOAc).

6.9.7 Methyl 3-hydroxy-6,7-dimethoxy-2-naphthoate (**206**)

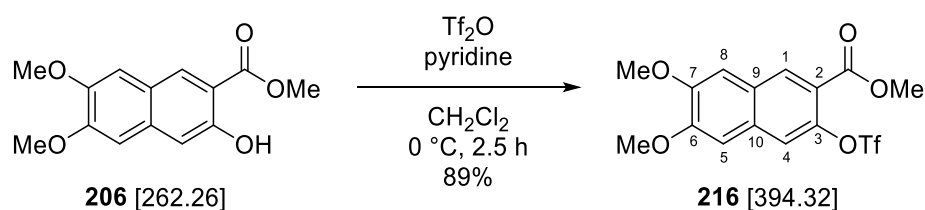


compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [mL]
β -ketoester 215	[338.36]	1.00	148	50	-
formic acid	[46.03]	-	-	-	1.20

Formic acid (1.20 mL) was added to a suspension of β -ketoester **215** (50 mg, 148 μmol , 1.00 eq.) in H_2O (0.30 mL). The mixture was stirred at 65 °C for 2 h, before it was diluted with EtOAc (25 mL) and washed with sat. aq. NaHCO_3 (25 mL). The aqueous layer was extracted with EtOAc (25 mL) and the combined organic layers were washed with brine (15 mL) and dried over MgSO_4 . The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 3:1) to obtain naphthol **206** (28 mg, 107 μmol , 72%) as pale yellow solid.

For analytical data see **6.9.3**.

6.9.8 Methyl 6,7-dimethoxy-3-(((trifluoromethyl)sulfonyl)oxy)-2-naphthoate (**216**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [μ L]
naphthol 206	[262.26]	-	1.00	0.36	93	-
pyridine	[79.10]	[0.98]	6.00	2.13	168	172
Tf ₂ O	[282.14]	[1.68]	3.60	1.28	361	215

Pyridine (57.2 μ L, 709 μ mol, 2.00 eq.) and Tf₂O (71.5 μ L, 426 μ mol, 1.20 eq.) were added to a solution of naphthol **206** (93 mg, 355 μ mol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (2.8 mL) at 0 °C. To achieve full conversion, further pyridine (57.2 μ L, 709 μ mol, 2.00 eq.) and Tf₂O (71.5 μ L, 426 μ mol, 1.20 eq.) were added after 30 min and 1.5 h respectively. After stirring for 2.5 h at 0 °C, the reaction was quenched by adding sat. aq. NaHCO₃ (20 mL). The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 20 mL) and the combined organic layers were washed with 2 M aq. HCl (30 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 3:1) to obtain triflate **216** (124 mg, 314 μ mol, 89%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.39 (*n*-pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 8.49 (s, 1H, *H*4), 7.57 (s, 1H, *H*1), 7.22 (s, 1H, *H*5), 7.13 (s, 1H, *H*8), 4.04 (s, 3H, *OMe*), 4.02 (s, 3H, *OMe*), 4.00 (s, 3H, CO₂*Me*) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 164.8 (s, 1C, CO₂*Me*), 152.8 (s, 1C, *C*6), 151.1 (s, 1C, *C*7), 144.2 (s, 1C, *C*3), 132.8 (s, 1C, *C*4), 131.8 (s, 1C, *C*10), 127.6 (s, 1C, *C*9), 119.8 (s, 1C, *C*2), 119.5 (s, 1C, *C*1), 119.0 (q, *J* = 320.8 Hz, 1C, CF₃), 107.1 (s, 1C, *C*5), 105.9 (s, 1C, *C*8), 56.4 (s, 1C, *OMe*), 56.3 (s, 1C, *OMe*), 52.7 (s, 1C, CO₂*Me*) ppm.

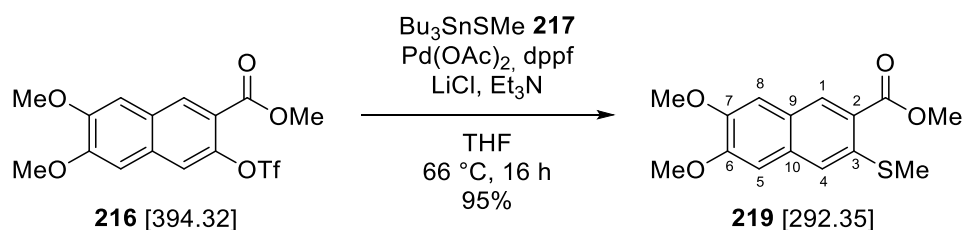
¹⁹F-NMR: 235 MHz, CDCl₃; δ = -73.3 (s, 3F, CF₃) ppm.

HR-MS: ESI(+); *m/z* calc. for C₁₅H₁₃F₃O₇SNa [M+Na]⁺: 417.0226, found: 417.0240.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 1724 (m), 1624 (w), 1578 (w), 1512 (w), 1487 (m), 1418 (m), 1294 (w), 1247 (s), 1202 (m), 1141 (m), 1057 (w), 1032 (w), 1009 (w), 962 (w), 909 (w), 857 (m), 816 (w), 779 (w), 748 (w), 653 (w), 609 (w), 503 (w), 480 (w) cm⁻¹.

m.p.: 155 °C (EtOAc).

6.9.9 Methyl 6,7-dimethoxy-3-(methylthio)-2-naphthoate (**219**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [μL]
triflate 216	[394.32]	-	1.00	307	121	-
Bu_3SnSMe (217)	[337.15]	-	1.10	338	114	-
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	[224.51]	-	0.10	30.7	6.9	-
dppf	[554.38]	-	0.20	61.4	34	-
LiCl	[42.39]	-	2.10	644	27	-
Et_3N	[101.19]	[0.72]	2.10	644	65	90.5

Bu_3SnSMe (**217**, 114 mg, 338 μmol, 1.10 eq.) and Et_3N (90.5 μL, 644 μmol, 2.10 eq.) were added to a suspension of triflate **216** (121 mg, 307 μmol, 1.00 eq.), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (6.9 mg, 30.7 μmol, 0.10 eq.), dppf (34 mg, 61.4 μmol, 0.20 eq.) and LiCl (27 mg, 644 μmol, 2.10 eq.) in THF (3.3 mL). The orange suspension was stirred at 66 °C for 16 h before H_2O (30 mL) was added. The mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3 x 25 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO_4 . The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 3:1) to give thioether **219** (85 mg, 291 μmol, 95%) as colorless solid.

TLC: $R_f = 0.25$ (*n*-pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl_3 ; δ = 8.42 (s, 1H, *H4*), 7.44 (s, 1H, *H1*), 7.12 (s, 1H, *H5*), 7.06 (s, 1H, *H8*), 4.03 (s, 3H, *OMe*), 3.99 (s, 3H, *OMe*), 3.96 (s, 3H, CO_2Me), 2.55 (s, 3H, *SMe*) ppm.

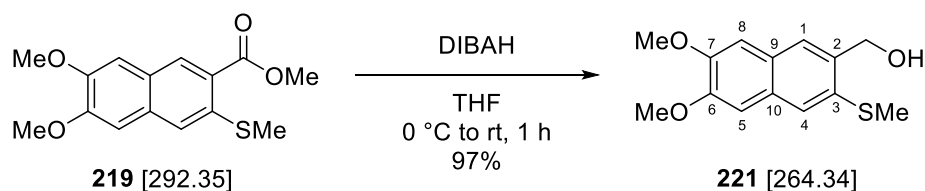
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl_3 ; δ = 167.2 (s, 1C, CO_2Me), 152.1 (s, 1C, *C6*), 149.5 (s, 1C, *C7*), 136.5 (s, 1C, *C3*), 132.1 (s, 1C, *C10*), 131.2 (s, 1C, *C4*), 125.2 (s, 1C, *C9*), 123.9 (s, 1C, *C2*), 121.3 (s, 1C, *C1*), 107.0 (s, 1C, *C5*), 105.1 (s, 1C, *C8*), 56.2 (s, 1C, *OMe*), 56.1 (s, 1C, *OMe*), 52.2 (s, 1C, CO_2Me), 16.1 (s, 1C, *SMe*) ppm.

HR-MS: ESI(+); m/z calc. for $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 293.0842, found: 293.0849.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 2952 (w), 2920 (w), 2846 (w), 1711 (s), 1625 (w), 1594 (w), 1502 (m), 1467 (w), 1434 (m), 1360 (w), 1289 (w), 1272 (w), 1243 (s), 1198 (m), 1155 (m), 1109 (w), 1011 (w), 950 (w), 910 (w), 869 (w), 835 (w), 780 (w), 756 (w), 732 (w), 659 (w), 614 (w), 578 (w), 507 (w), 472 (w), 419 (w) cm^{-1} .

m.p.: 143 °C (EtOAc).

6.9.10 (6,7-Dimethoxy-3-(methylthio)naphthalen-2-yl)methanol (**221**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
ester 219	[292.35]	1.00	0.28	83	-
DIBAH (1.0 M, CH ₂ Cl ₂)	[142.22]	4.50	1.28	-	1.28

DIBAH (1.0 M in CH₂Cl₂, 0.85 mL, 852 μmol, 3.00 eq.) was added to a solution of ester **219** (83 mg, 284 μmol, 1.00 eq.) in THF (2.4 mL) at 0 °C and the resulting solution was stirred at rt. To achieve full conversion, further DIBAH (1 M in CH₂Cl₂, 0.43 mL, 426 μmol, 1.50 eq.) was added after 30 min. After stirring for 1 h at rt, the reaction was cooled to 0 °C and carefully quenched by adding H₂O (15 mL) and 2 M aq. HCl (15 mL). The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 30 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 2:1) to give alcohol **221** (73 mg, 276 μmol, 97%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.49 (*n*-pentane/EtOAc 1:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.66 (s, 1H, *H1*), 7.52 (s, 1H, *H4*), 7.07 (s, 1H, *H8*), 7.05 (s, 1H, *H5*), 4.86 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, CH₂OH), 3.99 (s, 3H, *OMe*), 3.98 (s, 3H, *OMe*), 2.57 (s, 3H, *SMe*), 2.29 (s, 1H, *OH*) ppm.

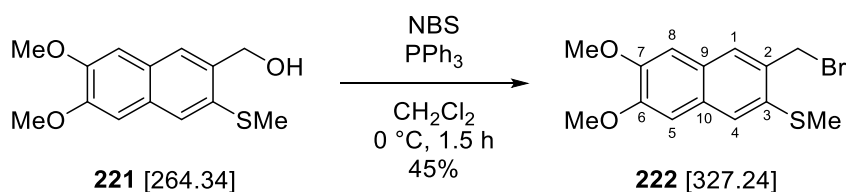
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 150.1 (s, 1H, *C7*), 149.5 (s, 1H, *C6*), 135.4 (s, 1H, *C2*), 132.7 (s, 1H, *C3*), 129.4 (s, 1H, *C9*), 127.2 (s, 1H, *C10*), 125.9 (s, 1H, *C1*), 124.1 (s, 1H, *C4*), 106.4 (s, 1H, *C8*), 105.4 (s, 1H, *C5*), 64.0 (s, 1H, CH₂OH), 56.0 (s, 1H, *OMe*), 56.0 (s, 1H, *OMe*), 16.7 (s, 1C, *SMe*) ppm.

HR-MS: ESI(+); *m/z* calc. for C₁₄H₁₆O₃SN_a [M+Na]⁺: 287.0712, found: 287.0719.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3483 (w), 3060 (w), 2920 (w), 1714 (w), 1627 (w), 1601 (w), 1502 (s), 1466 (w), 1433 (w), 1409 (w), 1372 (w), 1243 (s), 1204 (w), 1147 (s), 1037 (w), 1008 (m), 891 (m), 835 (w), 797 (w), 754 (w), 729 (w), 700 (w), 671 (w), 646 (w), 611 (w), 537 (w), 514 (w), 478 (w), 446 (w) cm⁻¹.

m.p.: 125 °C (EtOAc).

6.9.11 (3-(Bromomethyl)-6,7-dimethoxynaphthalen-2-yl)(methyl)sulfane (**222**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
alcohol 221	[264.34]	1.00	272	72
PPh ₃	[262.28]	2.00	545	143
NBS	[177.99]	2.00	545	97

NBS (97 mg, 545 μmol, 2.00 eq.) was added in portions over 1 min to a solution of alcohol **221** (72 mg, 272 μmol, 1.00 eq.) and PPh₃ (143 mg, 545 μmol, 2.00 eq.) in CH₂Cl₂ (1.3 mL) at 0 °C. The solution was stirred at 0 °C for 1.5 h before H₂O (20 mL) and brine (5 mL) were added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 25 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄ and filtered through a short plug of silica. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 3:1) to obtain benzyl bromide **222** (40 mg, 122 μmol, 45%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.43 (*n*-pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.70 (s, 1H, *H1*), 7.54 (s, 1H, *H4*), 7.05 (s, 1H, *H8*), 7.04 (s, 1H, *H5*), 4.81 (s, 2H, CH₂Br), 4.00 (s, 3H, *OMe*), 3.98 (s, 3H, *OMe*), 2.60 (s, 3H, *SMe*) ppm.

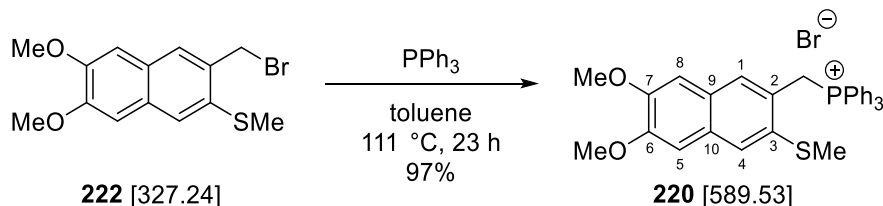
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 150.7 (s, 1C, *C7*), 149.7 (s, 1C, *C6*), 133.9 (s, 1C, *C3*), 132.5 (s, 1C, *C2*), 130.1 (s, 1C, *C9*), 128.5 (s, 1C, *C1*), 127.2 (s, 1C, *C10*), 124.8 (s, 1C, *C4*), 106.3 (s, 1C, *C8*), 105.5 (s, 1C, *C5*), 56.1 (s, 2C, 2 x *OMe*), 32.9 (s, 1C, CH₂Br), 17.0 (s, 1C, *SMe*) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₁₄H₁₅BrO₂S [M]⁺: 325.99761, found: 325.99621.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3527 (w), 3406 (w), 3265 (w), 3199 (w), 3060 (w), 2954 (w), 2918 (w), 2831 (w), 1727 (w), 1623 (w), 1597 (w), 1501 (s), 1466 (w), 1432 (m), 1409 (w), 1366 (w), 1257 (w), 1244 (s), 1210 (m), 1152 (s), 1031 (w), 1008 (m), 969 (w), 895 (w), 864 (w), 833 (w), 799 (w), 753 (w) cm⁻¹.

m.p.: 154 °C (EtOAc).

6.9.12 ((6,7-Dimethoxy-3-(methylthio)naphthalen-2-yl)methyl)triphenylphosphonium bromide (220**)**



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
benzyl bromide 222	[327.24]	1.00	116	38
PPh ₃	[262.28]	1.20	139	37

A solution of benzyl bromide **222** (38 mg, 116 μmol, 1.00 eq.) and PPh₃ (37 mg, 139 μmol, 1.20 eq.) in toluene (1.0 mL) was stirred at 111 °C for 23 h. After cooling to 0 °C, the precipitate was filtered, washed with cold toluene (3 x 2 mL) and dried under reduced pressure. Phosphonium bromide **220** (66 mg, 112 μmol, 97%) was obtained as colorless solid.

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.87 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H, *H_{ar.}*), 7.77-7.74 (m, 3H, 3 x *H_{ar.}*), 7.67-7.58 (m, 12H, 12 x *H_{ar.}*), 7.45 (s, 1H, *H_{ar.}*), 6.98 (s, 1H, *H_{ar.}*), 6.95 (s, 1H, *H_{ar.}*), 5.64 (d, *J* = 13.7 Hz, 2H, CH₂PPh₃), 3.96 (s, 3H, OMe), 3.91 (s, 3H, OMe), 2.15 (s, 3H, SMe) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 150.6 (s, 1C, *C_q*OMe), 150.0 (s, 1C, *C_q*OMe), 135.0 (d, *J* = 2.9 Hz, 3C, 3 x *C_{ar.}*), 134.6 (d, *J* = 9.5 Hz, 6C, 6 x *C_{ar.}*), 130.2 (d, *J* = 12.4 Hz, 6C, 6 x *C_{ar.}*), 129.8 (d, *J* = 2.9 Hz, 1C, *C_{ar.}*), 128.0 (d, *J* = 2.8 Hz, 1C, *C_{ar.}*), 127.2 (d, *J* = 2.9 Hz, 1C, *C_{ar.}*), 122.9 (d, *J* = 9.4 Hz, 1C, *C_{ar.}*), 118.1 (d, *J* = 85.6 Hz, 3C, 3 x *C_q*P), 106.6 (s, 1C, *C_{ar.}*), 105.2 (s, 1C, *C_{ar.}*), 56.3 (s, 1C, OMe), 56.0 (s, 1C, OMe), 29.0 (d, *J* = 47.7 Hz, 1C, CH₂PPh₃), 18.5 (s, 1C, SMe) ppm.

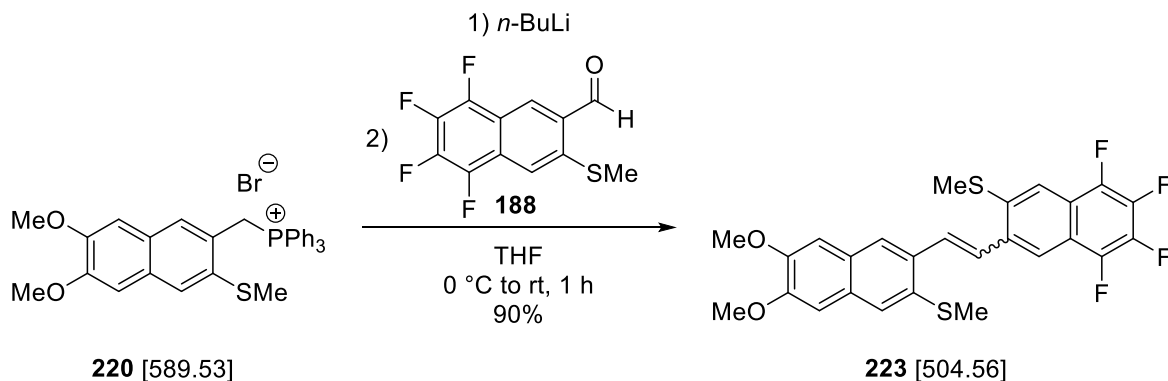
³¹P-NMR: 202 MHz, CDCl₃; δ = 22.7 (s, 1P, PPh₃) ppm.

HR-MS: ESI(+); *m/z* calc. for C₃₂H₃₀O₂PS [M-Br]⁺: 509.1699, found: 509.1702.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3416 (w), 2973 (w), 2931 (w), 2869 (w), 1623 (w), 1589 (w), 1496 (s), 1436 (m), 1405 (m), 1365 (w), 1324 (w), 1245 (s), 1197 (m), 1151 (m), 1107 (m), 1002 (m), 911 (w), 825 (w), 740 (m), 690 (s), 651 (w), 607 (w), 501 (m), 431 (w) cm⁻¹.

m.p.: 244 °C (toluene).

6.9.13 (6,7-Dimethoxy-3-(2-(5,6,7,8-tetrafluoro-3-(methylthio)naphthalen-2-yl)vinyl)-naphthalen-2-yl)(methyl)sulfane (223)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [mL]
aldehyde 188	[274.23]	1.00	48.7	13	-
phosphonium bromide 220	[589.53]	1.15	56.0	33	-
<i>n</i> -BuLi (2.5 M, <i>n</i> -hexane)	[64.05]	1.10	53.6	-	0.02

n-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 21.4 μL, 53.6 μmol, 1.10 eq.) was added dropwise to a suspension of phosphonium bromide **220** (33 mg, 56.0 μmol, 1.15 eq.) in THF (4.0 mL) at 0 °C. The orange solution was stirred at 0 °C for 30 min before a pre-cooled solution of aldehyde **188** (13 mg, 48.7 μmol, 1.00 eq.) in THF (0.56 mL) was added dropwise. The ice-bath was removed and the solution was stirred at rt for 30 min before H₂O (30 mL) was added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 30 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 5:1) to obtain olefin **223** (22 mg, 43.6 μmol, 90%) as light yellow solid with an *E/Z*-ratio of 7.3:1.

TLC: *E*-isomer: *R_f* = 0.32 (*n*-pentane/EtOAc 5:1),

Z-isomer: *R_f* = 0.22 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: *E*-isomer: 300 MHz, CD₂Cl₂; δ = 7.68 (s, 1H, *H_{ar}*), 7.62 (s, 1H, *H_{ar}*), 7.51 (s, 1H, *H_{ar}*), 7.21 (s, 1H, *H_{ar}*), 7.11 (d, *J* = 11.9 Hz, 1H, *H_{olef}*), 7.02 (s, 1H, *H_{ar}*), 6.88 (d, *J* = 11.3 Hz, 1H, *H_{olef}*), 6.68 (s, 1H, *H_{ar}*), 3.90 (s, 3H, OMe), 3.76 (s, 3H, OMe), 2.66 (s, 3H, SMe), 2.61 (s, 3H, SMe) ppm.

¹⁹F-NMR: *E*-isomer: 235 MHz, CD₂Cl₂; δ = -151.4 (t, *J* = 17.1 Hz, 1F), -152.6 (t, *J* = 16.9 Hz, 1F), -160.2 (t, *J* = 18.4 Hz, 1F), -162.3 (t, *J* = 18.5 Hz, 1F) ppm.

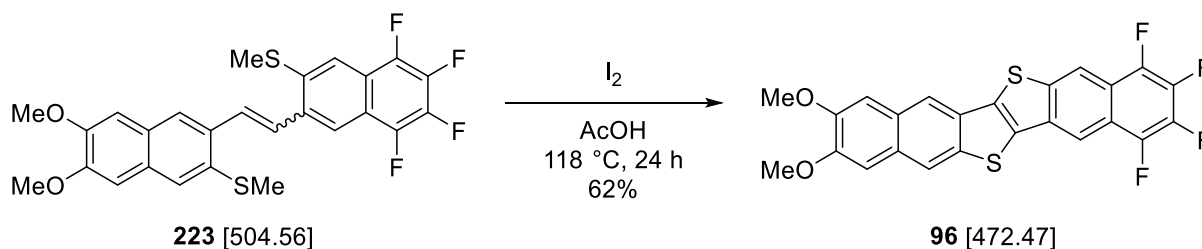
Z-isomer: 235 MHz, CD₂Cl₂; δ = -150.9 (t, *J* = 17.0 Hz, 1F), -152.2 (t, *J* = 16.9 Hz, 1F), -159.9 (t, *J* = 18.4 Hz, 1F), -161.7 (t, *J* = 18.5 Hz, 1F) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₂₆H₂₀F₄O₂S₂ [M]⁺: 504.08408, found: 504.08402.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3518 (w), 2924 (w), 2853 (w), 1716 (w), 1667 (w), 1599 (w), 1504 (s), 1464 (w), 1417 (m), 1344 (w), 1246 (s), 1203 (w), 1152 (m), 1122 (w), 1071 (m), 1034 (w), 1011 (w), 994 (w), 962 (w), 905 (w), 848 (w), 802 (w), 755 (w), 712 (w), 678 (w), 661 (w), 640 (w), 609 (w), 476 (w), 442 (w) cm^{-1} .

m.p.: 189 °C (EtOAc).

6.9.14 1,2,3,4-Tetrafluoro-9,10-dimethoxynaphtho[2,3-*b*]naphtho[2',3':4,5]thieno[2,3-*d*]-thiophene (*Push-Pull-DNTT*, **96)**



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
olefin 223	[504.56]	1.00	37.7	19
iodine	[253.81]	29.0	1092	277

A suspension of olefin **223** (19 mg, 37.7 μmol, 1.00 eq.) and powdered iodine (277 mg, 1.09 mmol, 29.0 eq.) in AcOH (1.2 mL) was stirred at 118 °C for 24 h under exclusion of light. The mixture was cooled to rt and sat. aq. Na_2SO_3 (0.54 mL) was added and the suspension was stirred vigorously for 10 min. The precipitate was centrifuged (13000 rpm, 2 min) and successively washed with sat. aq. Na_2SO_3 (1.0 mL), H_2O (2 x 1.0 mL), acetone (2 x 1.0 mL) and CH_2Cl_2 (2 x 1.0 mL) to obtain *Push-Pull-DNTT* **96** (11 mg, 23.3 μmol, 62%) as dark-green solid.

$^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, 343 K, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$; δ = 8.63 (s, 1H, $H_{ar.}$), 8.49 (s, 1H, $H_{ar.}$), 8.29 (s, 1H, $H_{ar.}$), 8.26 (s, 1H, $H_{ar.}$), 7.30 (s, 1H, $H_{ar.}$), 7.21 (s, 1H, $H_{ar.}$), 4.04 (s, 6H, 2 x OMe) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$: 471 MHz, 343 K, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$; δ = −150.1 (t, J = 16.4 Hz, 1F), −150.6 (t, J = 16.5 Hz, 1F), −159.0 (t, J = 17.2 Hz, 1F), −159.4 (t, J = 17.7 Hz, 1F) ppm.

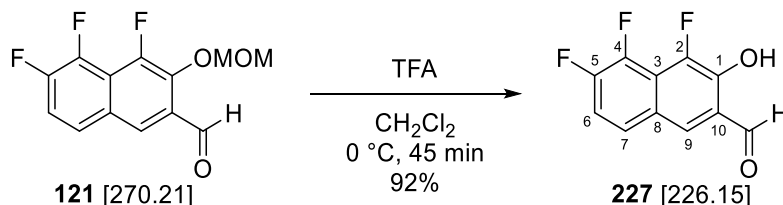
HR-MS: EI(+); m/z calc. for $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{F}_4\text{O}_2\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$: 472.02148, found: 472.02211.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 1670 (w), 1593 (w), 1502 (s), 1471 (w), 1430 (w), 1407 (w), 1340 (m), 1245 (s), 1196 (w), 1148 (m), 1065 (w), 1009 (s), 971 (m), 934 (w), 912 (w), 873 (m), 855 (w), 801 (w), 743 (w), 719 (w), 630 (m), 547 (w), 467 (w) cm^{-1} .

m.p.: >350 °C (CH_2Cl_2).

6.10 Towards the Synthesis of F₆DNTT

6.10.1 4,5,6-Trifluoro-3-hydroxy-2-naphthaldehyde (**227**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [μ mol]	m [mg]	V [μ L]
MOM-ether 121	[270.21]	-	1.00	207	56	-
TFA	[114.02]	[1.48]	5.00	1036	119	80.6

TFA (80.6 μ L, 1.04 mmol, 5.00 eq.) was added to a solution of MOM-ether **121** (56 mg, 207 μ mol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (1.1 mL) at 0 °C. The yellow solution was stirred for 45 min at 0 °C before H₂O (15 mL) was added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 15 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 5:1) to obtain naphthol **227** (43 mg, 190 μ mol, 92%) as yellow solid.

TLC: R_f = 0.24 (*n*-pentane/EtOAc 5:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 10.34 (s, 1H, OH), 10.08 (d, J = 1.8 Hz, 1H, CHO), 7.97 (t, J = 1.5 Hz, 1H, H₉), 7.70-7.66 (m, 1H, H₇), 7.31-7.26 (m, 1H, H₆) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 196.1 (d, J = 2.9 Hz, 1C, CHO), 150.3 (ddd, J = 253.5, 11.2, 2.0 Hz, 1C, C₅), 143.7 (d, J = 11.2 Hz, 1C, C₁), 143.5 (ddd, J = 254.5, 7.3, 3.6 Hz, 1C, C₂), 143.3 (ddd, J = 257.6, 15.2, 2.6 Hz, 1C, C₄), 131.8-131.7 (m, 1C, C₉), 126.5-126.4 (m, 1C, C₇), 125.2 (d, J = 2.2 Hz, 1C, C₃), 122.9-122.8 (m, 1C, C₁₀), 119.8 (td, J = 9.3, 2.2 Hz, 1C, C₈), 116.6 (dd, J = 22.2, 1.7 Hz, 1C, C₆) ppm.

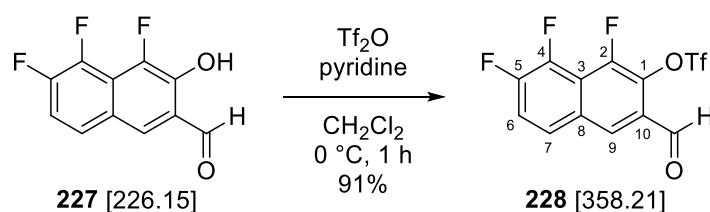
¹⁹F-NMR: 235 MHz, CDCl₃; δ = -132.8 (dd, J = 15.5, 5.3 Hz, 1F, F₂), -144.8 (dd, J = 51.4, 5.3 Hz, 1F, F₅), -145.8 (dd, J = 50.8, 16.4 Hz, 1F, F₄) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₁₁H₅F₃O₂ [M]⁺: 226.02416, found: 226.02479.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3203 (w), 2861 (w), 1676 (s), 1637 (w), 1519 (w), 1492 (w), 1448 (m), 1367 (m), 1337 (w), 1261 (s), 1172 (w), 1116 (w), 1043 (w), 995 (w), 890 (w), 834 (w), 802 (w), 761 (w), 691 (w), 634 (m), 604 (w), 580 (w), 521 (w) cm⁻¹.

m.p.: 191 °C (EtOAc).

6.10.2 1,7,8-Trifluoro-3-formylnaphthalen-2-yl trifluoromethanesulfonate (**228**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
naphthol 227	[226.15]	-	1.00	0.73	165	-
pyridine	[79.10]	[0.98]	2.00	1.46	115	0.12
Tf ₂ O	[282.14]	[1.68]	1.20	0.88	247	0.15

Tf₂O (0.15 mL, 0.88 mmol, 1.20 eq.) was added dropwise to a solution of naphthol **227** (165 mg, 730 μ mol, 1.00 eq.) and pyridine (0.12 mL, 1.46 mmol, 2.00 eq.) in CH₂Cl₂ (6.6 mL) at 0 °C. The solution was stirred for 1 h at 0 °C before sat. aq. NaHCO₃ (30 mL) was added. The layers were separated and the aqueous layer was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 30 mL). The combined organic layers were washed with 2 M aq. HCl (20 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 5:1) to obtain triflate **228** (239 mg, 667 μ mol, 91%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.41 (*n*-pentane/EtOAc 3:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 10.24 (d, J = 0.8 Hz, 1H, CHO), 8.27 (t, J = 1.6 Hz, 1H, H9), 7.89-7.86 (m, 1H, H7), 7.60 (td, J = 9.3, 7.0 Hz, 1H, H6) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 186.1 (d, J = 2.9 Hz, 1H, CHO), 150.3 (ddd, J = 255.4, 11.2, 1.9 Hz, 1C, C5), 149.3 (ddd, J = 267.2, 6.7, 2.1 Hz, 1C, C2), 144.4 (ddd, J = 261.9, 15.2, 1.7 Hz, 1C, C4), 132.5 (d, J = 13.4 Hz, 1C, C1), 130.0-129.9 (m, 1C, C3), 129.5-129.4 (m, 1C, C9), 127.6-127.5 (m, 1C, C10), 127.0-126.8 (m, 1C, C7), 120.7 (dd, J = 21.1, 2.0 Hz, 1C, C6), 118.8 (q, J = 321.0 Hz, 1C, CF₃), 118.4-118.2 (m, 1C, C8) ppm.

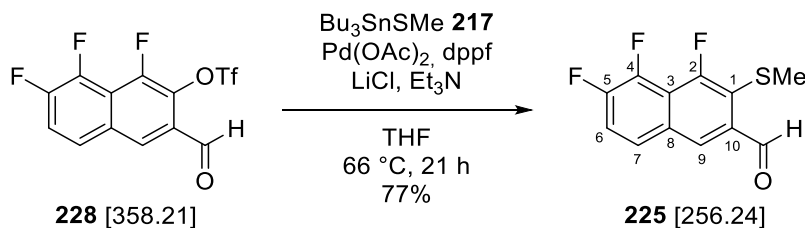
¹⁹F-NMR: 235 MHz, CDCl₃; δ = -72.7 (d, J = 11.3 Hz, 3F, CF₃), -128.9 - -129.2 (m, 1F, F5), -131.0 - -131.1 (m, 1F, F2), -141.9 (dd, J = 54.3, 17.1 Hz, 1F, F4) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₁₂H₄F₆O₄S [M]⁺: 357.97345, found: 357.97180.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3077 (w), 2873 (w), 1699 (m), 1636 (m), 1483 (m), 1451 (w), 1423 (s), 1375 (w), 1355 (w), 1276 (w), 1260 (w), 1218 (s), 1156 (w), 1135 (m), 1109 (m), 1047 (w), 1004 (m), 971 (w), 899 (w), 876 (s), 823 (w), 791 (w), 776 (w), 736 (w), 687 (w), 639 (w), 617 (w), 598 (w), 562 (w), 532 (w), 515 (w), 493 (m) cm⁻¹.

m.p.: 124 °C (EtOAc).

6.10.3 4,5,6-Trifluoro-3-(methylthio)-2-naphthaldehyde (**225**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
triflate 228	[358.21]	-	1.00	1.06	379	-
Bu ₃ SnSMe (217)	[337.15]	-	1.10	1.17	394	-
Pd(OAc) ₂	[224.51]	-	0.10	0.11	25	-
dppf	[554.38]	-	0.20	0.21	116	-
LiCl	[42.39]	-	2.10	2.23	95	-
Et ₃ N	[101.19]	[0.72]	2.10	2.23	226	0.31

Bu₃SnSMe (**217**, 394 mg, 1.17 mmol, 1.10 eq.) and Et₃N (0.31 mL, 2.23 mmol, 2.10 eq.) were added to a suspension of triflate **228** (379 mg, 1.06 mmol, 1.00 eq.), Pd(OAc)₂ (25 mg, 0.11 mmol, 0.10 eq.), dppf (116 mg, 0.21 mmol, 0.20 eq.) and LiCl (95 mg, 2.23 mmol, 2.10 eq.) in THF (11.4 mL). The orange suspension was stirred at 66 °C for 21 h before H₂O (50 mL) was added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 60 mL) and the combined organic layers were washed with brine (30 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 10:1) to give thioether **225** (208 mg, 812 μ mol, 77%) as light yellow solid.

TLC: R_f = 0.48 (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 10.74 (s, 1H, CHO), 8.22-8.21 (m, 1H, H₉), 7.77-7.74 (m, 1H, H₇), 7.46 (td, J = 9.4, 7.1 Hz, 1H, H₆), 2.58 (d, J = 1.0 Hz, 3H, SMe) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 191.1 (d, J = 3.8 Hz, 1C, CHO), 157.9 (ddd, J = 257.5, 7.0, 2.8 Hz, 1C, C₂), 149.7 (ddd, J = 252.5, 11.5, 0.7 Hz, 1C, C₅), 143.7 (ddd, J = 260.5, 14.6, 2.2 Hz, 1C, C₄), 133.8 (s, 1C, C₁₀), 131.0-130.9 (m, 1C, C₃), 126.8-126.7 (m, 1C, C₇), 125.7-125.6 (m, 1C, C₉), 122.2 (d, J = 19.0 Hz, 1C, C₁), 119.5-119.3 (m, 1C, C₆), 118.1 (ddd, J = 14.8, 8.1, 1.8 Hz, 1C, C₈), 19.5 (d, J = 6.7 Hz, 1C, SMe) ppm.

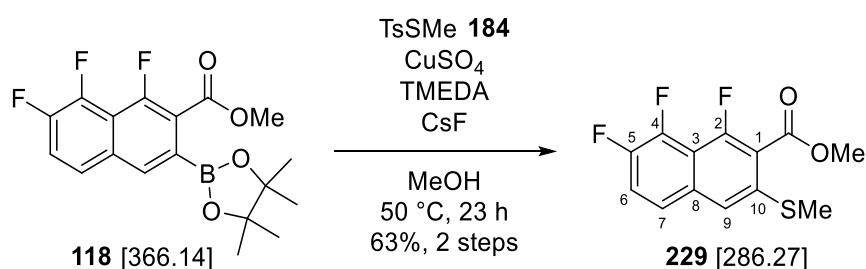
¹⁹F-NMR: 235 MHz, CDCl₃; δ = -107.9 (dd, J = 60.8, 4.9 Hz, 1F, $F5$), -133.6 (dd, J = 17.1, 4.5 Hz, 1F, $F2$), -142.9 (dd, J = 60.7, 17.1 Hz, 1F, $F4$) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₁₂H₇F₃OS [M]⁺: 256.01697, found: 256.01752.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3071 (w), 2927 (w), 2873 (w), 1687 (s), 1640 (m), 1601 (w), 1574 (w), 1540 (w), 1497 (m), 1465 (m), 1355 (s), 1317 (w), 1266 (s), 1243 (w), 1186 (w), 1139 (w), 1050 (m), 989 (w), 969 (w), 907 (w), 813 (m), 743 (w), 709 (w), 606 (w), 570 (w), 456 (w) cm⁻¹.

m.p.: 135 °C (EtOAc).

6.10.4 Methyl 1,7,8-trifluoro-3-(methylthio)-2-naphthoate (**229**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [μ L]
boronic ester 118	[366.14]	-	1.00	~3.75	crude	-
TsSMe (184)	[202.29]	-	1.20	4.50	910	-
CuSO ₄	[159.61]	-	0.10	0.38	61	-
TMEDA	[116.24]	[0.77]	0.12	0.45	52	67.9
CsF	[151.90]	-	2.00	7.50	1139	-

TMEDA (67.9 μ L, 0.45 mmol, 0.12 eq.) was added to a suspension of boronic ester **118** (see **6.3.8**, crude, ~3.75 mmol, 1.00 eq.), TsSMe (**184**, 910 mg, 4.50 mmol, 1.20 eq.), CuSO₄ (61 mg, 0.38 mmol, 0.10 eq.) and CsF (1.14 g, 7.50 mmol, 2.00 eq.) in MeOH (39 mL). The mixture was stirred at 50 °C for 23 h and was then filtered over a short plug of celite and rinsed with EtOAc (100 mL). The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 10:1) to give thioether **229** (680 mg, 2.38 mmol, 63% over two steps) as light yellow solid.

TLC: R_f = 0.22 (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CD₂Cl₂; δ = 7.56-7.53 (m, 1H, $H7$), 7.44 (td, J = 9.7, 7.5 Hz, 1H, $H6$), 7.41 (s, 1H, $H9$), 3.98 (s, 3H, CO₂Me), 2.57 (s, 3H, SMe) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 155.0 (ddd, J = 257.4, 6.6, 2.1 Hz, 1C, C2), 147.2 (ddd, J = 246.6, 12.4, 1.5 Hz, 1C, C5), 144.4 (ddd, J = 258.4, 14.4, 2.1 Hz, 1C, C4), 138.0-138.0 (m, 1C, C10), 132.4-132.4 (m, 1C, C3), 123.0-122.8 (m, 2C, C1 & C7), 119.1-119.0 (m, 1C, C9), 118.7 (dd, J = 21.1, 2.0 Hz, 1C, C6), 112.9 (dd, J = 13.4, 8.5 Hz, 1C, C8), 55.7 (d, J = 7.6 Hz, 1C, CH₂OH), 16.1 (s, 1C, SMe) ppm.

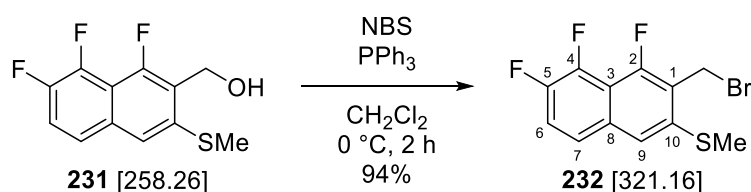
¹⁹F-NMR: 235 MHz, CDCl₃; δ = -121.5 (dd, J = 59.0, 4.3 Hz, 1F, F5), -140.4 (dd, J = 17.7, 4.2 Hz, 1F, F2), -144.3 (dd, J = 59.2, 17.4 Hz, 1F, F4) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₁₂H₉F₃OS [M]⁺: 258.03262, found: 258.03208.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3333 (w), 2925 (w), 2895 (w), 2854 (w), 1643 (w), 1615 (s), 1573 (w), 1495 (w), 1470 (w), 1425 (w), 1342 (s), 1261 (m), 1218 (w), 1173 (w), 1144 (w), 1072 (m), 1046 (m), 1006 (w), 885 (w), 855 (w), 799 (w), 765 (w), 710 (w), 653 (w), 601 (w), 563 (w), 514 (w), 483 (w) cm⁻¹.

m.p.: 118 °C (EtOAc).

6.10.6 (3-(Bromomethyl)-4,5,6-trifluoronaphthalen-2-yl)(methyl)sulfane (**232**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [g]
alcohol 231	[258.26]	1.00	2.45	0.63
PPh ₃	[262.28]	2.00	4.89	1.28
NBS	[177.99]	2.00	4.89	0.87

NBS (870 mg, 4.89 mmol, 2.00 eq.) was added in portions over 3 min to a solution of alcohol **231** (632 mg, 2.45 mmol, 1.00 eq.) and PPh₃ (1.28 g, 4.89 mmol, 2.00 eq.) in CH₂Cl₂ (11.4 mL) at 0 °C. The solution was stirred at 0 °C for 2 h before H₂O (60 mL) and brine (10 mL) were added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 60 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄ and filtered through a short plug of silica. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/EtOAc 10:1) to obtain benzyl bromide **232** (736 mg, 2.29 mmol, 94%) as light yellow solid.

TLC: R_f = 0.41 (*n*-pentane/EtOAc 10:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 7.48-7.45 (m, 1H, *H*7), 7.35 (td, *J* = 9.4, 7.1 Hz, 1H, *H*6), 7.33 (s, 1H, *H*9), 4.79 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H, CH₂Br), 2.62 (s, 3H, *SMe*) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 155.3 (ddd, *J* = 261.3, 7.1, 1.8 Hz, 1C, C2), 147.2 (ddd, *J* = 247.0, 11.8, 1.4 Hz, 1C, C5), 144.3 (ddd, *J* = 259.2, 14.5, 1.8 Hz, 1C, C4), 137.8-137.7 (m, 1C, C10), 132.4 (d, *J* = 4.8 Hz, 1C, C3), 123.1-123.0 (m, 1C, C7), 121.0 (d, *J* = 14.3 Hz, 1C, C1), 119.3-119.1 (m, 2C, C6 & C9), 112.8-112.6 (m, 1C, C8), 22.5 (d, *J* = 7.5 Hz, 1C, CH₂Br), 16.2 (s, 1C, *SMe*) ppm.

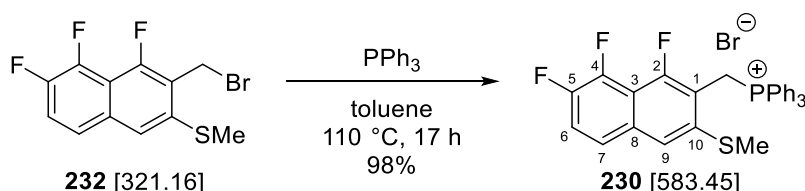
¹⁹F-NMR: 235 MHz, CDCl₃; δ = -117.8 (dd, *J* = 58.3, 4.3 Hz, 1F, *F*5), -140.1 (dd, *J* = 17.9, 4.3 Hz, 1F, *F*2), -144.0 (dd, *J* = 58.7, 17.3 Hz, 1F, *F*4) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₁₂H₈BrF₃S [M]⁺: 319.94822, found: 319.94757.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3075 (w), 3038 (w), 2926 (w), 2853 (w), 1645 (w), 1614 (s), 1571 (w), 1493 (m), 1471 (w), 1421 (w), 1342 (s), 1264 (m), 1222 (w), 1173 (w), 1149 (w), 1069 (m), 1038 (m), 971 (w), 912 (w), 857 (m), 797 (w), 769 (w), 711 (w), 653 (w), 616 (w), 597 (w), 561 (w), 506 (w), 466 (w) cm⁻¹.

m.p.: 144 °C (EtOAc).

6.10.7 Triphenyl((1,7,8-trifluoro-3-(methylthio)naphthalen-2-yl)methyl)phosphonium bromide (**230**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]
benzyl bromide 232	[321.16]	1.00	2.29	736
PPh ₃	[262.28]	1.20	2.75	721

A solution of benzyl bromide **232** (736 mg, 2.29 mmol, 1.00 eq.) and PPh₃ (721 mg, 2.75 mmol, 1.20 eq.) in toluene (26 mL) was stirred at 111 °C for 17 h. After cooling to rt, the precipitate was filtered, washed with toluene (3 x 10 mL) and dried under reduced pressure. Phosphonium bromide **230** (1.31 g, 2.25 mmol, 98%) was obtained as colorless solid.

¹H-NMR: 500 MHz, DMSO-*d*₆; δ = 7.91-7.87 (m, 3H, 3 x *H*_{ar.}), 7.73-7.64 (m, 15H, 15 x *H*_{ar.}), 5.15 (dd, *J* = 14.4, 2.2 Hz, 2H, CH₂PPh₃), 2.32 (s, 3H, *SMe*) ppm.

³¹P-NMR: 202 MHz, DMSO-*d*₆; δ = 22.7 (d, *J* = 5.0 Hz, 1P, PPh₃) ppm.

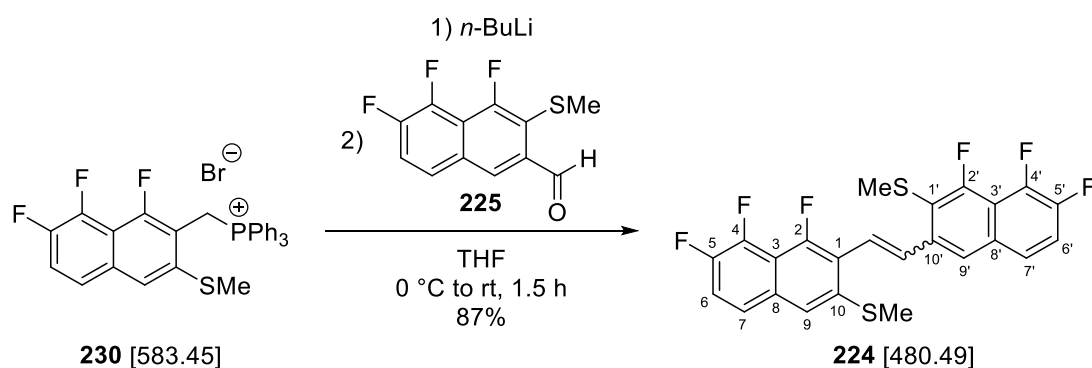
¹⁹F-NMR: 235 MHz, DMSO-*d*₆; $\delta = -112.6$ - -112.9 (m 1F, *F*5), -140.1 (dd, *J* = 19.5, 2.6 Hz, 1F, *F*2), -146.1 (dd, *J* = 55.1, 18.9 Hz, 1F, *F*4) ppm.

HR-MS: ESI(+); *m/z* calc. for C₃₀H₂₃F₃PS [M-Br]⁺: 503.1205, found: 503.1202.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu} = 3048$ (w), 3000 (w), 2955 (w), 2848 (w), 2784 (w), 2760 (w), 2194 (w), 2101 (w), 2043 (w), 2021 (w), 1989 (w), 1644 (w), 1616 (m), 1488 (w), 1470 (w), 1433 (m), 1342 (s), 1262 (m), 1218 (w), 1191 (w), 1158 (w), 1106 (s), 1068 (m), 1033 (w), 995 (w), 948 (w), 891 (w), 845 (m), 818 (w), 797 (w), 756 (m), 743 (w), 717 (w), 692 (s), 666 (w), 642 (w), 598 (w), 561 (w), 538 (m), 496 (s), 470 (m), 437 (w) cm⁻¹.

m.p.: 280 °C decomposition (toluene).

6.10.8 Methyl(1,7,8-trifluoro-3-(2-(1,7,8-trifluoro-3-(methylthio)naphthalen-2-yl)vinyl)-naphthalen-2-yl)sulfane (**224**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [mL]
aldehyde 225	[256.24]	1.00	390	100	-
phosphonium bromide 230	[583.45]	1.20	468	273	-
<i>n</i> -BuLi (2.5 M, <i>n</i> -hexane)	[64.05]	1.10	429	-	0.17

Phosphonium bromide **230** (273 mg, 468 μmol, 1.20 eq.) was dried under reduced pressure at 90 °C for 1 h. After cooling to rt, THF (32 mL) was added and the suspension was cooled to 0 °C and *n*-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 0.17 mL, 429 μmol, 1.10 eq.) was added dropwise. The orange solution was stirred at 0 °C for 30 min before a pre-cooled solution of aldehyde **225** (100 mg, 390 μmol, 1.00 eq.) in THF (3.0 mL) was added dropwise. The ice-bath was removed and the solution was stirred at rt for 1 h before H₂O (80 mL) and brine (15 mL) were added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 80 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography

aq. Na₂SO₃ (1.0 mL), H₂O (2 x 1.0 mL), acetone (2 x 1.0 mL) and CH₂Cl₂ (3 x 1.0 mL) to obtain Dihydro-F₆DNTT **233** (12 mg, 26.6 μmol, 26%) as grey solid.

¹H-NMR: 300 MHz, CD₂Cl₂; δ = 7.63 (s, 1H, *H_{ar.}*), 7.60-7.56 (m, 1H, *H_{ar.}*), 7.49-7.44 (m, 1H, *H_{ar.}*), 7.42 (s, 1H, *H_{ar.}*), 7.39-7.31 (m, 2H, 2 x *H_{ar.}*), 6.14 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H, *H_{benzyl.}*), 6.02 (dd, *J* = 7.3, 1.4 Hz, 1H, *H_{benzyl.}*) ppm.

¹⁹F-NMR: 471 MHz, 343 K, C₂D₂Cl₄; δ = -116.9 (d, *J* = 52.0 Hz, 1F), -117.1 (d, *J* = 54.9 Hz, 1F), -138.5 - -138.6 (m, 1F), -140.7 - -140.8 (m, 1F), -144.3 (ddd, *J* = 54.9, 17.3, 6.9 Hz, 1F), -145.7 (ddd, *J* = 51.8, 17.0, 6.5 Hz, 1F) ppm.

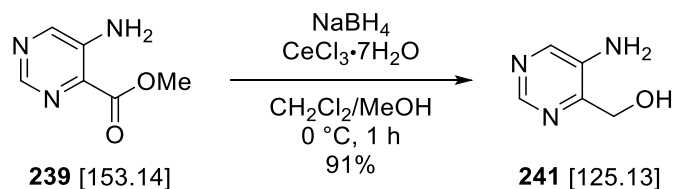
HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₂₂H₈F₆S₂ [M]⁺: 449.99716, found: 449.99744.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3084 (w), 1629 (s), 1580 (w), 1503 (w), 1477 (m), 1424 (w), 1390 (w), 1364 (w), 1340 (s), 1257 (m), 1230 (w), 1210 (w), 1167 (w), 1127 (w), 1063 (w), 1051 (w), 1034 (m), 1003 (w), 986 (w), 911 (w), 884 (w), 865 (m), 835 (w), 805 (m), 757 (m), 710 (w), 664 (w), 615 (w), 594 (m), 524 (w), 507 (w), 466 (w), 418 (w) cm⁻¹.

m.p.: 310 °C decomposition (CH₂Cl₂).

6.11 Towards the Synthesis of N₆DNTT

6.11.1 (5-Aminopyrimidin-4-yl)methanol (**241**)



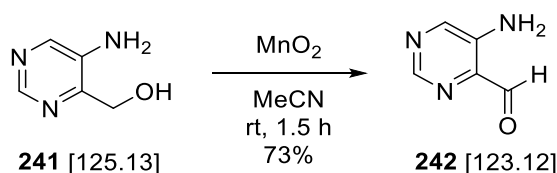
compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]
ester 239	[153.14]	1.00	1.93	295
CeCl ₃ ·7H ₂ O	[372.59]	1.02	1.96	730
NaBH ₄	[37.83]	4.00	7.71	291

A solution of CeCl₃·7H₂O (730 mg, 1.96 mmol, 1.02 eq.) in MeOH (9.5 mL) was added to a suspension of ester **239** (295 mg, 1.93 mmol, 1.00 eq.) in CH₂Cl₂ (9.5 mL) at 0 °C. The solution was stirred at 0 °C for 15 min, then NaBH₄ (291 mg, 7.71 mmol, 4.00 eq.) was added in portions over 5 min. The suspension was stirred at 0 °C for 1 h and the reaction was quenched by slow addition of HCl (1 M in EtOAc, 3.0 mL). The mixture was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (CHCl₃/MeOH 8:1) to obtain alcohol **241** (219 mg, 1.75 mmol, 91%) as brown semisolid. The analytical data were in agreement with the literature.^[97,143]

TLC: $R_f = 0.20$ (CHCl₃/MeOH 10:1).

¹H-NMR: 300 MHz, DMSO-*d*₆; $\delta = 8.33$ (s, 1H, *H*_{ar.}), 8.08 (s, 1H, *H*_{ar.}), 5.38 (s, 2H, NH₂), 5.28 (t, *J* = 5.7 Hz, 1H, OH), 4.49 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, CH₂OH) ppm.

6.11.2 5-Aminopyrimidine-4-carbaldehyde (**242**)



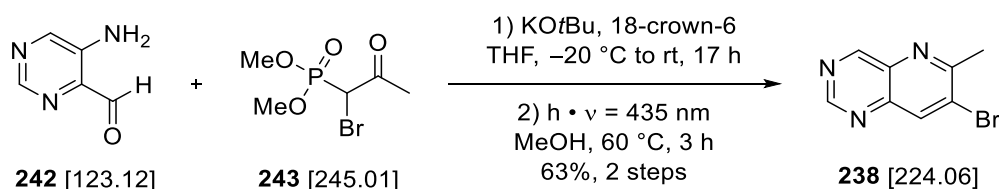
compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]
alcohol 241	[125.13]	1.00	0.98	122
MnO_2 ($\geq 90\%$, activated)	[86.94]	10.0	9.75	848

MnO_2 (848 mg, 9.75 mmol, 10.0 eq.) was added to a solution of alcohol **241** (122 mg, 975 μmol , 1.00 eq.) in MeCN (19 mL). The suspension was stirred at rt for 1.5 h before it was filtered over celite and rinsed with EtOAc (200 mL). The solvent was removed under reduced pressure to obtain aldehyde **242** (87 mg, 707 μmol , 73%) as yellow solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[97,143]

TLC: $R_f = 0.62$ (EtOAc).

$^1\text{H-NMR}$: 300 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 10.07$ (s, 1H, CHO), 8.73 (s, 1H, $H_{ar.}$), 8.45 (s, 1H, $H_{ar.}$), 5.89 (s, 2H, NH_2) ppm.

6.11.3 7-Bromo-6-methylpyrido[3,2-*d*]pyrimidine (**238**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [mg]
aldehyde 242	[123.12]	1.00	1.22	150
phosphonate 243	[245.01]	1.15	1.40	343
18-crown-6	[264.32]	1.20	1.46	386
KO t Bu	[112.21]	1.05	1.28	144

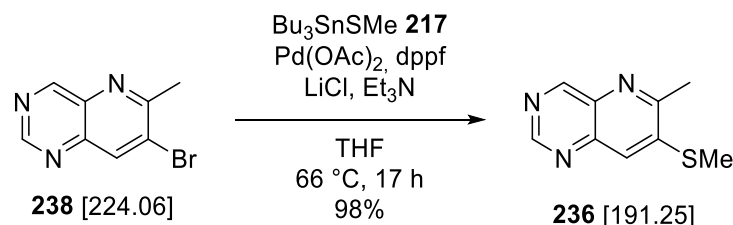
KO t Bu (144 mg, 1.28 mmol, 1.05 eq.) was added in portions over 1 min to a solution of phosphonate **243** (343 mg, 1.40 mmol, 1.15 eq.) and 18-crown-6 (386 mg, 1.46 mmol, 1.20 eq.) in THF (11.7 mL) at -20°C . The mixture was stirred at -20°C for 15 min before a solution of aldehyde **242** (150 mg, 1.22 mmol, 1.00 eq.) in THF (11.7 mL) was added dropwise. The reaction

was allowed to warm up to rt over 17 h and was quenched by addition of sat. aq. NH_4Cl (40 mL) and H_2O (10 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc (3 x 50 mL). The combined organic layers were washed with brine (30 mL), dried over MgSO_4 and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in MeOH (173 mL) and irradiated ($\lambda = 435$ nm) at 60°C for 3 h. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (EtOAc) to obtain pyridopyrimidine **238** (172 mg, 768 μmol , 63% over two steps) as yellow solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[97]

TLC: $R_f = 0.66$ (EtOAc).

$^1\text{H-NMR}$: 250 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 9.54$ (s, 1H, $H_{ar.}$), 9.34 (s, 1H, $H_{ar.}$), 8.54 (s, 1H, $H_{ar.}$), 2.92 (s, 3H, CH_3) ppm.

6.11.4 6-Methyl-7-(methylthio)pyrido[3,2-*d*]pyrimidine (**236**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [μL]
aryl bromide 238	[224.06]	-	1.00	446	100	-
Bu_3SnSMe (217)	[337.15]	-	1.10	491	166	-
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	[224.51]	-	0.10	44.6	10	-
dppf	[554.38]	-	0.20	89.2	49	-
LiCl	[42.39]	-	2.10	937	40	-
Et_3N	[101.19]	[0.72]	2.10	937	95	132

Bu_3SnSMe (**217**, 166 mg, 491 μmol , 1.10 eq.) and Et_3N (132 μL , 937 μmol , 2.10 eq.) were added to a suspension of aryl bromide **238** (100 mg, 446 μmol , 1.00 eq.), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (10 mg, 44.6 μmol , 0.10 eq.), dppf (49 mg, 89.2 μmol , 0.20 eq.) and LiCl (40 mg, 937 μmol , 2.10 eq.) in THF (4.8 mL). The orange suspension was stirred at 66°C for 17 h before H_2O (50 mL) and brine (10 mL) were added. The mixture was extracted with EtOAc (3 x 60 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO_4 . The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (silica/KF 9:1, EtOAc) to give thioether **236** (84 mg, 439 μmol , 98%) as yellow solid.

TLC: $R_f = 0.48$ (EtOAc).

$^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 9.43$ (s, 1H, $H_{ar.}$), 9.26 (s, 1H, $H_{ar.}$), 7.81 (s, 1H, $H_{ar.}$), 2.73 (s, 3H, CH_3), 2.61 (s, 3H, SMe) ppm.

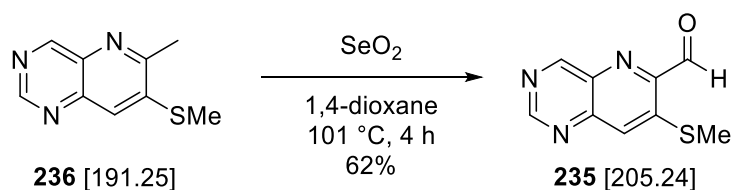
$^{13}\text{C-NMR}$: 126 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 160.1$ (s, 1C, $C_{ar.}$), 159.0 (s, 1C, $C_q.$), 155.7 (s, 1C, $C_{ar.}$), 146.1 (s, 1C, $C_q.$), 144.4 (s, 1C, $C_q.$), 136.7 (s, 1C, $C_q.$), 126.7 (s, 1C, $C_{ar.}$), 23.5 (s, 1C, CH_3), 14.7 (s, 1C, SMe) ppm.

HR-MS: ESI(+); m/z calc. for $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 192.0590, found: 192.0588.

FT-IR: film; $\tilde{\nu} = 3056$ (w), 3029 (w), 2983 (w), 2956 (w), 2917 (m), 2852 (w), 1586 (s), 1555 (w), 1456 (w), 1434 (w), 1407 (s), 1374 (w), 1348 (w), 1325 (m), 1276 (w), 1228 (w), 1204 (w), 1174 (w), 1092 (m), 1023 (m), 1003 (w), 979 (w), 961 (w), 942 (w), 876 (w), 801 (w), 727 (w), 701 (w), 684 (w), 654 (w), 600 (m), 554 (w), 524 (w) cm^{-1} .

m.p.: 133 °C (EtOAc).

6.11.5 7-(Methylthio)pyrido[3,2-*d*]pyrimidine-6-carbaldehyde (**235**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
pyridopyrimidine 236	[191.25]	1.00	418	80
SeO_2	[110.97]	1.20	502	56

A suspension of pyridopyrimidine **236** (80 mg, 418 μmol , 1.00 eq.) and SeO_2 (56 mg, 502 μmol , 1.20 eq.) in 1,4-dioxane was stirred at 101 °C for 4 h. The mixture was cooled to rt, filtered over celite and rinsed with EtOAc (60 mL). The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified *via* column chromatography (EtOAc) to give aldehyde **235** (53 mg, 258 μmol , 62%) as yellow solid.

TLC: $R_f = 0.59$ (EtOAc).

$^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, CDCl_3 ; $\delta = 10.28$ (d, $J = 0.8$ Hz, 1H, CHO), 9.66 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H, $H_{ar.}$), 9.41 (s, 1H, $H_{ar.}$), 8.11 (s, 1H, $H_{ar.}$), 2.60 (s, 3H, SMe) ppm.

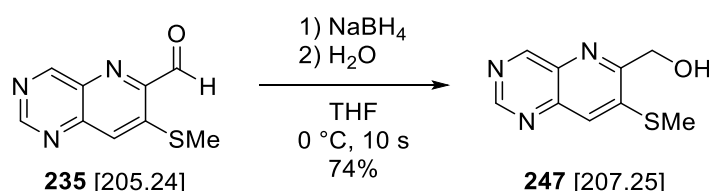
¹³C-NMR: 126 MHz, CDCl₃; δ = 192.7 (s, 1C, CHO), 162.3 (s, 1C, *C_{ar.}*), 158.5 (s, 1C, *C_{ar.}*), 149.7 (s, 1C, *C_{q.}*), 146.4 (s, 1C, *C_{q.}*), 145.5 (s, 1C, *C_{q.}*), 136.5 (s, 1C, *C_{q.}*), 130.0 (s, 1C, *C_{ar.}*), 15.2 (s, 1C, *SMe*) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₉H₇N₃OS [M]⁺: 205.03098, found: 205.03191.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3016 (w), 2993 (w), 2955 (w), 2922 (w), 2854 (w), 1697 (m), 1583 (s), 1542 (w), 1424 (w), 1376 (w), 1354 (w), 1325 (m), 1283 (w), 1250 (w), 1212 (w), 1169 (w), 1077 (w), 1028 (m), 944 (w), 925 (w), 888 (w), 779 (m), 693 (w), 661 (w), 645 (w), 601 (w), 552 (w), 456 (w) cm⁻¹.

m.p.: 181 °C (EtOAc).

6.11.6 (7-(Methylthio)pyrido[3,2-*d*]pyrimidin-6-yl)methanol (**247**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
aldehyde 235	[205.24]	1.00	97.4	20
NaBH ₄	[37.83]	4.00	390	15

H₂O (0.96 mL) was added to a suspension of aldehyde **235** (20 mg, 97.4 μmol, 1.00 eq.) and NaBH₄ (15 mg, 390 μmol, 4.00 eq.) in THF (1.91 mL) at 0 °C. The mixture was stirred vigorously for 10 s and poured into a separation funnel containing H₂O (20 mL) and EtOAc (20 mL). The layers were separated and the aqueous layer was extracted with EtOAc (2 x 20 mL). The combined organic layers were dried over MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified *via* column chromatography (CHCl₃/MeOH 30:1) to obtain alcohol **247** (15 mg, 72.4 μmol, 74%) as yellow solid.

TLC: R_f = 0.28 (CHCl₃/MeOH 30:1).

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; δ = 9.54 (s, 1H, *H_{ar.}*), 9.34 (s, 1H, *H_{ar.}*), 7.94 (s, 1H, *H_{ar.}*), 4.88 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, CH₂OH), 4.47 (t, *J* = 4.6 Hz, 1H, OH), 2.67 (s, 3H, *SMe*) ppm.

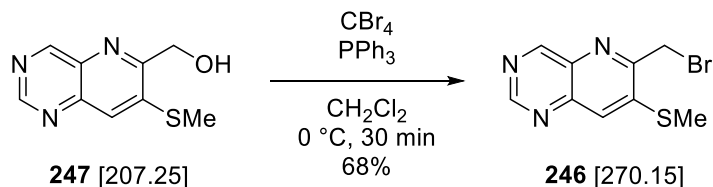
¹³C-NMR: 75 MHz, CDCl₃; δ = 159.9 (s, 1C, *C_{ar.}*), 158.7 (s, 1C, *C_{q.}*), 156.3 (s, 1C, *C_{ar.}*), 146.6 (s, 1C, *C_{q.}*), 141.9 (s, 1C, *C_{q.}*), 135.6 (s, 1C, *C_{q.}*), 128.1 (s, 1C, *C_{ar.}*), 62.2 (s, 1C, CH₂OH), 14.3 (s, 1C, *SMe*) ppm.

HR-MS: ESI(+); m/z calc. for C₉H₁₀N₃OS [M+H]⁺: 208.0539, found: 208.0540.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3332 (w), 2986 (w), 2919 (w), 2853 (w), 1582 (m), 1554 (w), 1453 (w), 1400 (s), 1346 (w), 1308 (w), 1284 (m), 1182 (m), 1087 (w), 1066 (s), 1022 (s), 969 (w), 933 (w), 909 (w), 880 (w), 734 (w), 683 (w), 653 (w), 603 (m), 584 (w), 560 (w) cm^{-1} .

m.p.: 151 °C decomposition (EtOAc).

6.11.7 6-(Bromomethyl)-7-(methylthio)pyrido[3,2-*d*]pyrimidine (**246**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
alcohol 247	[207.25]	1.00	125	26
CBr ₄	[331.63]	2.00	251	83
PPh ₃	[262.29]	2.00	251	66

CBr₄ (83 mg, 251 μmol, 2.00 eq.) was added in portions over 1 min to a solution of alcohol **247** (26 mg, 125 μmol, 1.00 eq.) and PPh₃ (66 mg, 251 μmol, 2.00 eq.) in CH₂Cl₂ (2.50 mL) at 0 °C. The reaction was stirred at 0 °C for 30 min before H₂O (20 mL) and brine (5 mL) were added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 25 mL) and the combined organic layers were dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified *via* column chromatography (EtOAc) to give benzyl bromide **246** (23 mg, 85.1 μmol, 68%) as pale yellow solid.

TLC: R_f = 0.55 (EtOAc).

¹H-NMR: 300 MHz, CD₂Cl₂; δ = 9.48 (s, 1H, $H_{ar.}$), 9.29 (s, 1H, $H_{ar.}$), 8.01 (s, 1H, $H_{ar.}$), 4.92 (s, 2H, CH₂Br), 2.70 (s, 3H, SMe) ppm.

¹³C-NMR: 75 MHz, CD₂Cl₂; δ = 161.2 (s, 1C, $C_{ar.}$), 157.1 (s, 1C, $C_{ar.}$), 156.0 (s, 1C, C_q), 146.7 (s, 1C, C_q), 143.9 (s, 1C, C_q), 137.0 (s, 1C, C_q), 129.8 (s, 1C, $C_{ar.}$), 45.2 (s, 1C, CH₂Br), 15.4 (s, 1C, SMe) ppm.

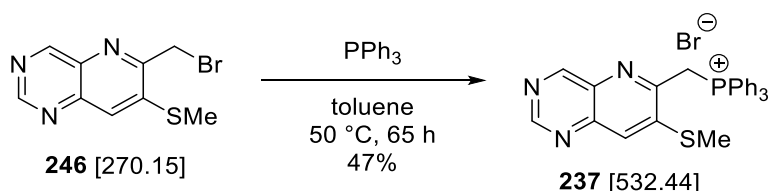
HR-MS: ESI(+); m/z calc. for C₉H₉BrN₃S [M+H]⁺: 269.9695, found: 269.9699.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3049 (w), 3022 (w), 2961 (w), 2921 (w), 1584 (s), 1545 (w), 1455 (w), 1421 (s), 1397 (w), 1335 (w), 1323 (w), 1267 (w), 1236 (w), 1212 (w), 1174 (w),

1135 (w), 1085 (w), 1024 (m), 931 (w), 885 (w), 799 (w), 747 (w), 670 (m), 646 (w), 603 (m), 569 (w), 555 (w), 473 (w) cm⁻¹.

m.p.: 120 °C decomposition (EtOAc).

6.11.8 ((7-(Methylthio)pyrido[3,2-*d*]pyrimidin-6-yl)methyl)triphenylphosphonium- bromide (237)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
benzyl bromide 246	[270.15]	1.00	48.1	13
PPh ₃	[262.28]	1.30	62.6	16

A solution of benzyl bromide **246** (13 mg, 48.1 μmol, 1.00 eq.) and PPh₃ (16 mg, 62.6 μmol, 1.30 eq.) in toluene (0.55 mL) was stirred at 50 °C for 65 h. After cooling to 0 °C, the precipitate was filtered, washed with toluene (3 x 0.3 mL) and dried under reduced pressure. Phosphonium bromide **237** (12 mg, 22.5 μmol, 47%) was obtained as beige solid.

¹H-NMR: 500 MHz, CDCl₃; δ = 9.23 (s, 1H, *H*_{ar}), 8.87 (s, 1H, *H*_{ar}), 8.00-7.96 (m, 6H, 6 x *H*_{ar}), 7.86 (s, 1H, *H*_{ar}), 7.72-7.70 (m, 3H, 3 x *H*_{ar}), 7.64-7.60 (m, 6H, 6 x *H*_{ar}), 6.24 (d, *J* = 13.7 Hz, 2H, CH₂PPh₃), 2.64 (s, 3H, *SMe*) ppm.

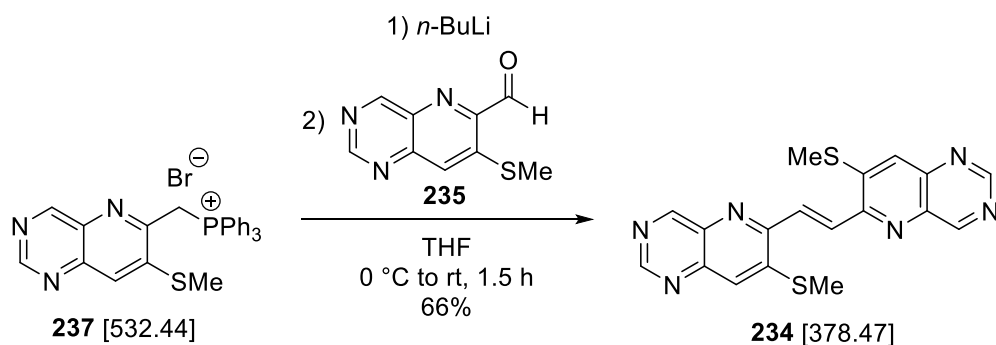
³¹P-NMR: 202 MHz, CDCl₃; δ = 25.1 (s, 1P, PPh₃) ppm.

HR-MS: ESI(+); *m/z* calc. for C₂₇H₂₃N₃PS [M-Br]⁺: 452.1345, found: 452.1346.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 2990 (w), 2963 (w), 2920 (w), 2851 (w), 2789 (w), 2723 (w), 2179 (w), 1662 (w), 1584 (m), 1550 (w), 1485 (w), 1453 (w), 1437 (w), 1424 (s), 1402 (w), 1334 (w), 1321 (w), 1261 (w), 1175 (w), 1147 (w), 1109 (m), 1026 (m), 997 (w), 923 (m), 885 (w), 851 (w), 803 (w), 720 (s), 689 (m), 640 (w), 602 (w), 559 (w), 507 (m), 489 (w), 445 (w) cm⁻¹.

m.p.: 188 °C decomposition (toluene).

6.11.9 (*E*)-1,2-Bis(7-(methylthio)pyrido[3,2-*d*]pyrimidin-6-yl)ethene (**234**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]	V [μL]
aldehyde 235	[205.24]	1.00	24.5	5.0	-
phosphonium bromide 237	[532.44]	1.15	28.2	15	-
<i>n</i> -BuLi (2.5 M, <i>n</i> -hexane)	[64.05]	1.10	27.0	-	10.8

n-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 10.8 μL, 27.0 μmol, 1.10 eq.) was added dropwise to a suspension of phosphonium bromide **237** (15 mg, 28.2 μmol, 1.15 eq.) in THF (2.0 mL) at 0 °C. The red solution was stirred at 0 °C for 30 min before a pre-cooled solution of aldehyde **235** (5.0 mg, 24.5 μmol, 1.00 eq.) in THF (0.87 mL) was added dropwise. The ice-bath was removed and the solution was stirred at rt for 1 h. The mixture was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (CHCl₃/MeOH 29:1). To remove triphenylphosphineoxide (**249**), the crude product was suspended in EtOH (1.0 mL), centrifuged (13000 rpm, 2 min) and the solution was decanted from the precipitate (3 x). The precipitate was dried under reduced pressure to obtain olefin **234** (6.1 mg, 16.1 μmol, 66%) as yellow solid with low solubility.

TLC: R_f = 0.25 (CHCl₃/MeOH 30:1).

¹H-NMR: 300 MHz, CD₂Cl₂; δ = 9.55 (s, 2H, 2 x *H*_{ar.}), 9.26 (s, 2H, 2 x *H*_{ar.}), 8.52 (s, 2H, 2 x *H*_{olef.}), 7.99 (s, 2H, 2 x *H*_{ar.}), 2.72 (s, 6H, 2 x *SMe*) ppm.

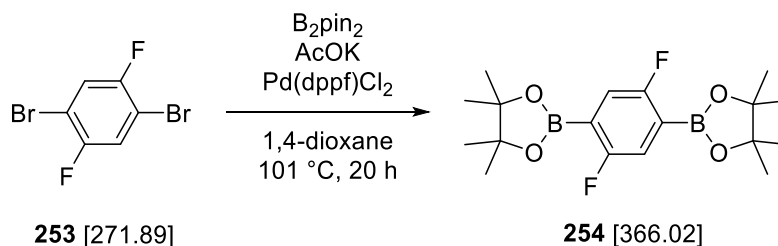
HR-MS: ESI(+); *m/z* calc. for C₁₈H₁₅N₆S₂ [M+H]⁺: 379.0794, found: 379.0814.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 2920 (w), 2851 (w), 1582 (s), 1564 (w), 1542 (w), 1459 (w), 1418 (s), 1363 (w), 1342 (w), 1322 (w), 1279 (w), 1228 (w), 1177 (w), 1131 (w), 1089 (w), 1028 (m), 962 (m), 929 (w), 887 (w), 799 (w), 740 (w), 709 (w), 647 (w), 607 (w), 589 (w), 574 (m), 475 (w) cm⁻¹.

m.p.: 250 °C decomposition (EtOH).

6.12 Synthesis of Partially Fluorinated Monomers for on-surface-Syntheses

6.12.1 2,2'-(2,5-Difluoro-1,4-phenylene)bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane) (**254**)



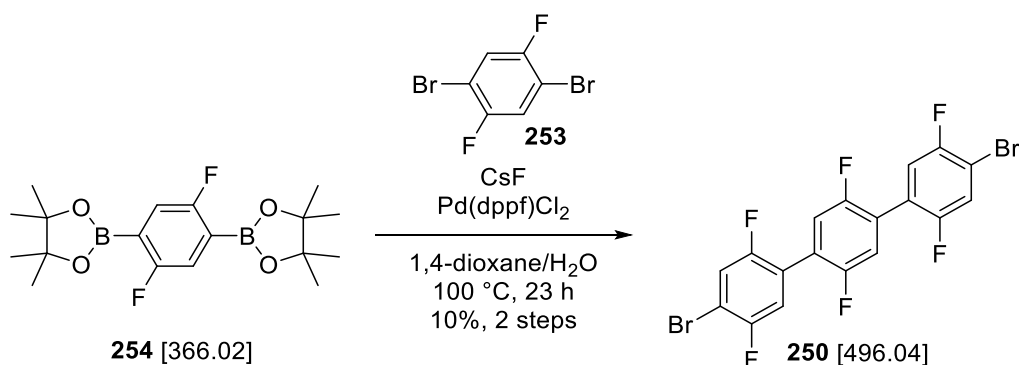
compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [g]
aryl bromide 253	[271.89]	1.00	3.68	1.00
B ₂ pin ₂	[253.94]	2.50	9.19	2.33
AcOK	[98.15]	5.00	18.4	1.81
Pd(dppf)Cl ₂	[731.70]	0.10	0.37	0.27

A suspension of aryl bromide **253** (1.00 g, 3.68 mmol, 1.00 eq.), B₂pin₂ (2.33 g, 9.19 mmol, 2.50 eq.), AcOK (1.81 g, 18.4 mmol, 5.00 eq.) and Pd(dppf)Cl₂ (271 mg, 0.37 mmol, 0.10 eq.) in 1,4-dioxane (50 mL) was degassed and purged with argon (3 x). The suspension was stirred at 101 °C for 20 h before H₂O (150 mL) was added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 100 mL) and the combined organic layers were washed with H₂O (50 mL) and brine (50 mL) and dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the crude boronic ester **254** was used in the next step without further purification.

¹H-NMR: 250 MHz, CD₂Cl₂; δ = 7.32 (t, J = 6.0 Hz, 2H, 2 x $H_{ar.}$), 1.34 (s, 24H, 8 x CH₃) ppm.

¹⁹F-NMR: 235 MHz, CD₂Cl₂; δ = -111.5 (s, 2F) ppm.

6.12.2 4,4''-Dibromo-2,2',2'',5,5',5''-hexafluoro-1,1':4',1''-terphenyl (F₆Terphenyl, **250**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [g]
boronic ester 254	[366.02]	1.00	~3.68	crude
aryl bromide 253	[271.89]	5.00	18.4	5.00
CsF	[151.90]	6.00	22.1	3.36
Pd(dppf)Cl ₂	[731.70]	0.10	0.37	0.27

A suspension of boronic ester **254** (crude, ~3.68 mmol, 1.00 eq.), aryl bromide **253** (5.00 g, 18.4 mmol, 5.00 eq.), CsF (3.36 g, 22.1 mmol, 6.00 eq.) and Pd(dppf)Cl₂ (271 mg, 0.37 mmol, 0.10 eq.) in 1,4-dioxane (14 mL) and H₂O (6.8 mL) was degassed and purged with argon (3 x). The suspension was stirred at 100 °C for 23 h before H₂O (150 mL) was added. The mixture was extracted with CH₂Cl₂ (3 x 130 mL) and the combined organic layers were washed with H₂O (50 mL) and brine (50 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane) to obtain F₆Terphenyl **250** (188 mg, 379 μmol, 10% over two steps) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.34 (*n*-pentane).

¹H-NMR: 500 MHz, CD₂Cl₂; δ = 7.47 (dd, *J* = 8.8, 5.7 Hz, 2H, 2 x *H_{ar}*), 7.27-7.24 (m, 4H, 4 x *H_{ar}*) ppm.

¹³C-NMR: 126 MHz, CD₂Cl₂; δ = 155.9 (dd, *J* = 244.4, 3.0 Hz, 2C, 2 x CF), 155.7 (d, *J* = 246.8 Hz, 2C, 2 x CF), 155.7 (dd, *J* = 250.6, 2.7 Hz, 2C, 2 x CF), 123.8 (dd, *J* = 15.7, 11.0 Hz, 2C, 2 x *C_q*), 122.8 (dd, *J* = 17.1, 7.0 Hz, 2C, 2 x *C_q*), 121.3 (d, *J* = 28.2 Hz, 2C, 2 x CH), 118.8-118.4 (m, 4C, 4 x CH), 110.1 (dd, *J* = 23.3, 10.1 Hz, 2C, 2 x CBr) ppm.

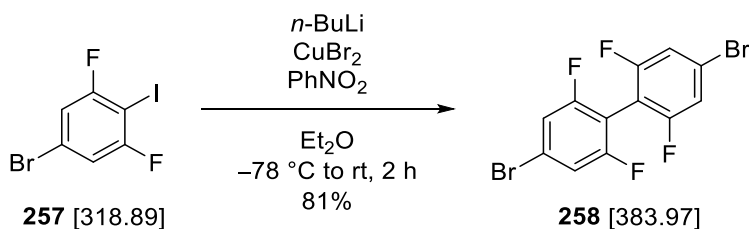
¹⁹F-NMR: 235 MHz, CD₂Cl₂; δ = -113.2 (d, *J* = 15.7 Hz, 2F), -118.5 - -118.6 (m, 2F), -120.3 (dd, *J* = 12.3, 4.4 Hz, 2F) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₁₈H₆Br₂F₆ [M]⁺: 493.87404, found: 493.87582.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3111 (w), 3058 (w), 1748 (w), 1614 (w), 1514 (w), 1476 (s), 1404 (m), 1383 (w), 1269 (w), 1220 (w), 1172 (s), 1057 (w), 951 (w), 882 (s), 861 (w), 816 (w), 782 (s), 696 (w), 674 (w), 561 (w), 530 (m), 484 (w), 457 (m) cm^{-1} .

m.p.: 205 °C (CH_2Cl_2).

6.12.3 4,4'-Dibromo-2,2',6,6'-tetrafluoro-1,1'-biphenyl (**258**)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
aryl iodide 257	[318.89]	-	1.00	3.14	1.00	-
<i>n</i> -BuLi (2.5 M, <i>n</i> -hexane)	[64.05]	-	1.00	3.14	-	1.26
CuBr ₂	[223.36]	-	1.00	3.14	0.70	-
PhNO ₂	[123.11]	[1.20]	4.17	13.1	1.61	1.34

n-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 1.26 mL, 3.14 mmol, 1.00 eq.) was added dropwise to a solution of aryl iodide **257** (1.00 g, 3.14 mmol, 1.00 eq.) in Et₂O (6.3 mL) at -78 °C. CuBr₂ (701 mg, 3.14 mmol, 1.00 eq.) was added and the suspension was stirred at -78 °C for 45 min before PhNO₂ (1.34 mL, 13.1 mmol, 4.17 eq.) was added. The mixture was stirred at -78 °C for 15 min and additional 60 min at rt before it was poured into 15wt% aq. NH₃ (25 mL). The mixture was extracted with EtOAc (3 x 30 mL) and the combined organic layers were washed with brine (30 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane) to obtain biphenyl **258** (486 mg, 1.27 mmol, 81%) as colorless solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[154]

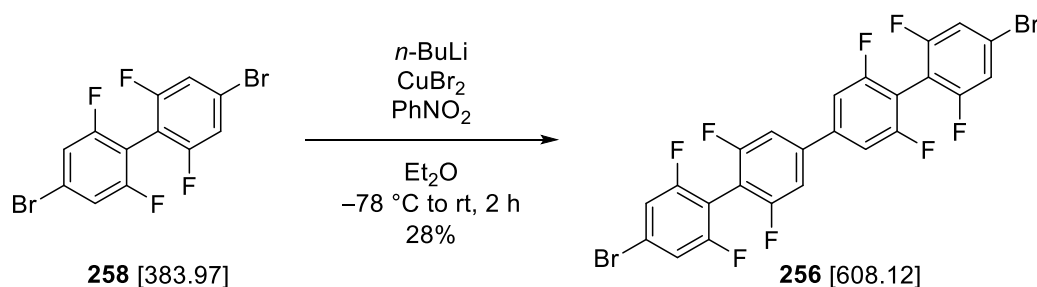
TLC: R_f = 0.75 (*n*-pentane).

¹H-NMR: 250 MHz, CDCl₃; δ = 7.24-7.21 (m, 4H, 4 x $H_{ar.}$) ppm.

¹⁹F-NMR: 235 MHz, CDCl₃; δ = -108.4 (s, 4F) ppm.

m.p.: 105 °C (CH_2Cl_2).

6.12.4 4,4'''-Dibromo-2,2',2''',3'',5'',6,6',6'''-octafluoro-1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl (F₈Quaterphenyl, **256)**



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
biphenyl 258	[383.97]	-	1.00	0.39	150	-
<i>n</i> -BuLi (2.5 M, <i>n</i> -hexane)	[64.05]	-	1.00	0.39	-	0.16
CuBr ₂	[223.36]	-	1.00	0.39	87	-
PhNO ₂	[123.11]	[1.20]	4.17	1.63	201	0.17

n-BuLi (2.5 M in *n*-hexane, 0.16 mL, 391 μmol, 1.00 eq.) was added dropwise to a solution of biphenyl **258** (150 mg, 391 μmol, 1.00 eq.) in Et₂O (0.78 mL) at -78 °C. CuBr₂ (87 mg, 391 μmol, 1.00 eq.) was added and the suspension was stirred at -78 °C for 45 min before PhNO₂ (0.17 mL, 1.63 mmol, 4.17 eq.) was added. The mixture was stirred at rt for 1 h before it was poured into 15wt% aq. NH₃ (20 mL). The mixture was extracted with EtOAc (3 x 30 mL) and the combined organic layers were washed with brine (20 mL) and dried over MgSO₄. The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 49:1) to obtain F₈Quaterphenyl **256** (33 mg, 54.3 μmol, 28%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.58 (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 10:1).

¹H-NMR: 500 MHz, CD₂Cl₂; δ = 7.34-7.28 (m, 8H, 8 x *H_{ar}*) ppm.

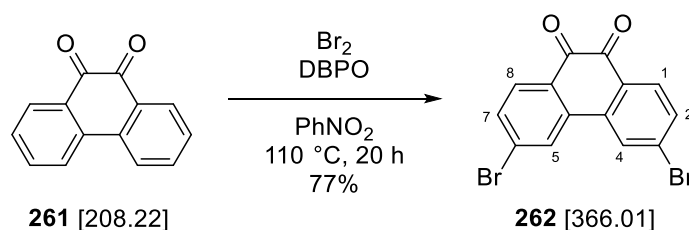
¹⁹F-NMR: 235 MHz, CD₂Cl₂; δ = -109.1 (t, *J* = 8.6 Hz, 4F), -109.6 (t, *J* = 8.6 Hz, 4F) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₂₄H₈Br₂F₈ [M]⁺: 605.88650, found: 605.88837.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3099 (w), 1614 (m), 1544 (w), 1451 (w), 1437 (w), 1415 (w), 1399 (s), 1278 (w), 1195 (w), 1086 (w), 1038 (m), 1014 (s), 880 (w), 851 (s), 789 (w), 769 (m), 720 (w), 686 (w), 611 (w), 583 (m), 556 (w), 515 (m), 441 (w) cm⁻¹.

m.p.: 281 °C (CH₂Cl₂).

6.12.5 3,6-Dibromophenanthrene-9,10-dione (**262**)

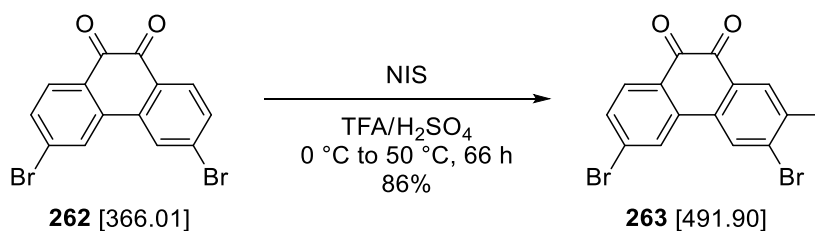


compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [g]	V [mL]
phenanthrenequinone (261)	[208.22]	-	1.00	14.4	3.00	-
DBPO (75wt%, H ₂ O)	[242.23]	-	0.05	0.72	0.23	-
bromine	[159.81]	[3.12]	2.03	29.2	4.67	1.50

Bromine was added dropwise to a suspension of phenanthrenequinone (**261**, 3.00 g, 14.4 mmol, 1.00 eq.) and DBPO (75wt%, 233 mg, 0.72 mmol, 0.05 eq.) in PhNO₂ (18 mL) and the mixture was stirred at 110 °C for 20 h. EtOH (30 mL) was added at 0 °C and the suspension was filtered. The filter cake was washed with cold EtOH (2 x 25 mL) and dried under reduced pressure to obtain aryl bromide **262** (4.07 g, 11.1 mmol, 77%) as brown solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[155]

¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; δ = 8.12 (d, J = 1.1 Hz, 2H, $H4$ & $H5$), 8.07 (d, J = 8.3 Hz, 2H, $H1$ & $H8$), 7.67 (dd, J = 8.3, 1.1 Hz, 2H, $H2$ & $H7$) ppm.

6.12.6 3,6-Dibromo-2-iodophenanthrene-9,10-dione (**263**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [mmol]	m [g]
phenanthrenequinone 262	[366.01]	1.00	5.46	2.00
NIS	[224.99]	1.00	5.46	1.23

H₂SO₄ (5.7 mL) was added dropwise to a suspension of phenanthrenequinone **262** (2.00 g, 5.46 mmol, 1.00 eq.) in TFA (11 mL) at 0 °C. NIS (1.23 g, 5.46 mmol, 1.00 eq.) was added in portions over 5 min at 0 °C and the resulting suspension was stirred at 50 °C for 66 h. The mixture

was cooled to 0 °C and ice-water (20 mL) was added. The suspension was filtered and the filter cake was washed successively with sat. aq. Na₂SO₃ (2 x 30 mL), H₂O (2 x 500 mL) and MeOH (3 x 30 mL) and dried under reduced pressure. Aryl iodide **263** (2.30 g, 4.68 mmol, 86%) was obtained as orange solid. The analytical data were in agreement with the literature.^[95]

TLC: R_f = 0.58 (CH₂Cl₂).

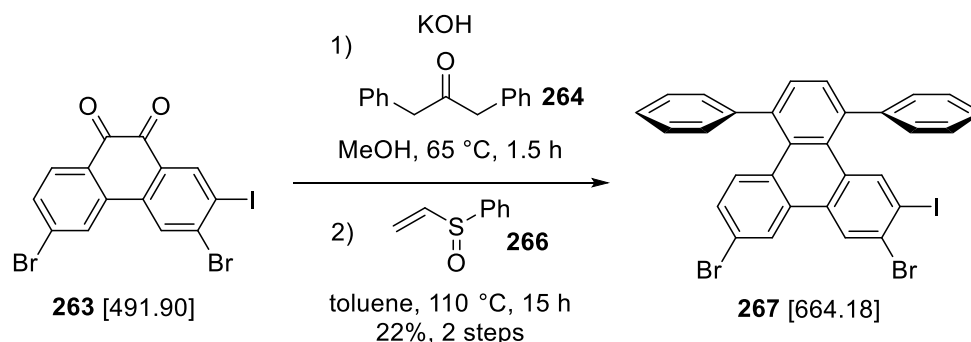
¹H-NMR: 300 MHz, CDCl₃; δ = 8.59 (d, J = 1.6 Hz, 1H, $H_{ar.}$), 8.18 (d, J = 6.8 Hz, 1H, $H_{ar.}$), 8.11 (dd, J = 6.7, 1.5 Hz, 1H, $H_{ar.}$), 8.07 (dd, J = 8.5, 0.6 Hz, 1H, $H_{ar.}$), 7.67 (ddd, J = 8.3, 3.7, 1.7 Hz, 1H, $H_{ar.}$) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for C₁₄H₅Br₂IO₂ [M]⁺: 491.76805, found: 491.76554.

FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3092 (w), 1676 (s), 1580 (m), 1528 (w), 1441 (w), 1394 (w), 1355 (w), 1281 (m), 1222 (w), 1184 (w), 1104 (w), 1083 (w), 1024 (w), 967 (w), 910 (w), 843 (m), 803 (w), 630 (w), 557 (w), 542 (w), 461 (w) cm⁻¹.

m.p.: 227 °C decomposition (MeOH).

6.12.7 7,10-Dibromo-6-iodo-1,4-diphenyltriphenylene (267)



compound	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	eq.	n [mmol]	m [mg]	V [mL]
dione 263	[491.90]	-	1.00	2.03	1000	-
diphenylacetone (264)	[210.27]	[1.04]	1.00	2.03	427	0.41
KOH	[56.11]	-	1.50	3.05	171	-
phenyl vinyl sulfoxide (266)	[152.21]	[1.14]	2.00	4.06	618	0.54

Diphenylacetone (**264**, 0.41 mL, 2.03 mmol, 1.00 eq.) was added to a suspension of dione **263** (1.00 g, 2.03 mmol, 1.00 eq.) and powdered KOH (171 mg, 3.05 mmol, 1.50 eq.) in MeOH (31 mL) and the mixture was stirred at 65 °C for 2 h before ice-water (30 mL) was added. The suspension was filtered and the filter cake was washed with H₂O (20 mL) and cold MeOH (10 mL). The crude cyclopentadienone **265** was dried under reduced pressure and used in the next step without further purification.

A suspension of cyclopentadienone **265** and phenyl vinyl sulfoxide (**266**, 0.54 mL, 4.06 mmol, 2.00 eq.) in toluene (33 mL) was stirred at 110 °C for 41 h. The suspension was filtered over a pad of celite and rinsed with toluene (50 mL). The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 10:1) to obtain triphenylene **267** (292 mg, 440 μmol, 22% over two steps) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.61 (*n*-pentane/CH₂Cl₂ 5:1).

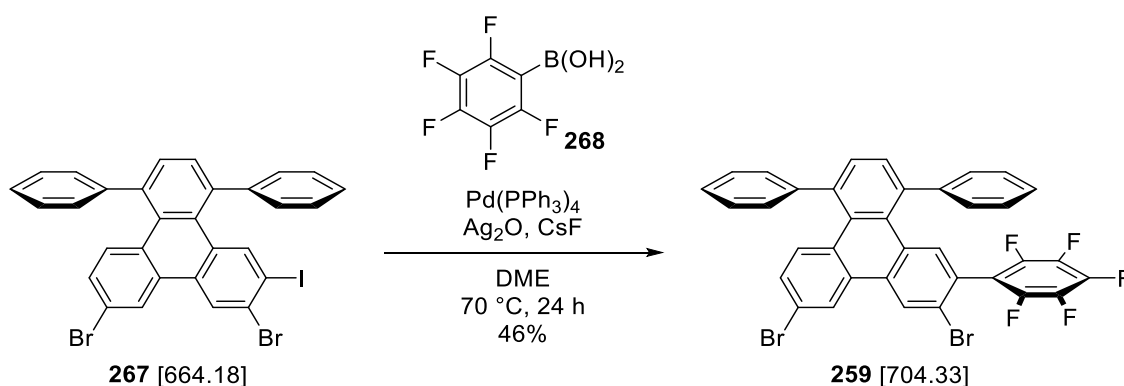
¹H-NMR: 300 MHz, CD₂Cl₂; δ = 8.60-8.48 (m, 2H, 2 x *H_{ar.}*), 8.14 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H, *H_{ar.}*), 7.61-7.43 (m, 13H, 13 x *H_{ar.}*), 7.20 (dd, *J* = 9.0, 2.0 Hz, 1H, *H_{ar.}*) ppm.

HR-MS: EI(+); *m/z* calc. for C₃₀H₁₇Br₂I [M]⁺: 661.87417, found: 661.87649.

FT-IR: film; $\tilde{\nu}$ = 3055 (w), 3023 (w), 2960 (w), 2923 (w), 2851 (w), 1727 (w), 1670 (w), 1594 (w), 1576 (w), 1515 (w), 1492 (w), 1465 (w), 1443 (m), 1402 (w), 1349 (w), 1302 (w), 1261 (w), 1178 (w), 1117 (w), 1094 (w), 1074 (w), 1023 (w), 1005 (w), 891 (w), 867 (m), 829 (w), 802 (w), 765 (m), 739 (m), 700 (s), 649 (w), 578 (w), 535 (w) cm⁻¹.

m.p.: 245 °C decomposition (CH₂Cl₂).

6.12.8 7,10-Dibromo-6-(perfluorophenyl)-1,4-diphenyltriphenylene (F₅Triphenylene, **259**)



compound	M [g/mol]	eq.	n [μmol]	m [mg]
aryl iodide 267	[664.18]	1.00	55.7	37
boronic acid 268	[211.88]	1.00	55.7	12
$\text{Pd(PPh}_3)_4$	[1155.59]	0.10	5.57	6.4
Ag_2O	[231.74]	1.20	66.8	15
CsF	[151.90]	2.00	111	17

A suspension of aryl iodide **267** (37 mg, 55.7 μmol, 1.00 eq.), boronic acid **268** (12 mg, 55.7 μmol, 1.00 eq.), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (6.4 mg, 5.57 μmol, 0.10 eq.), Ag_2O (15 mg, 66.8 μmol, 1.20 eq.) and CsF (17 mg, 111 μmol, 2.00 eq.) in DME (0.38 mL) was stirred for 24 h at 70 °C under exclusion of light. The mixture was filtered over a pad of celite and rinsed with CH_2Cl_2 (50 mL). The crude product was adsorbed onto silica and purified *via* column chromatography (*n*-pentane/ CH_2Cl_2 10:1) to obtain F₅Triphenylene **259** (18 mg, 25.6 μmol, 46%) as colorless solid.

TLC: R_f = 0.49 (*n*-pentane/ CH_2Cl_2 10:1).

¹H-NMR: 300 MHz, CD_2Cl_2 ; δ = 8.75 (d, J = 14.5 Hz, 1H, $H_{ar.}$), 8.54 (dd, J = 15.3, 2.1 Hz, 1H, $H_{ar.}$), 7.61-7.55 (m, 4H, 4 x $H_{ar.}$), 7.46-7.22 (m, 11H, 11 x $H_{ar.}$) ppm.

¹⁹F-NMR: 235 MHz, CD_2Cl_2 ; δ = -139.7 - -139.9 (m, 2F), -154.9 (dt, J = 43.8, 21.7 Hz, 1F), -163.0 - -163.4 (m, 2F) ppm.

HR-MS: EI(+); m/z calc. for $\text{C}_{36}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{F}_5$ [M]⁺: 701.96172, found: 701.96355.

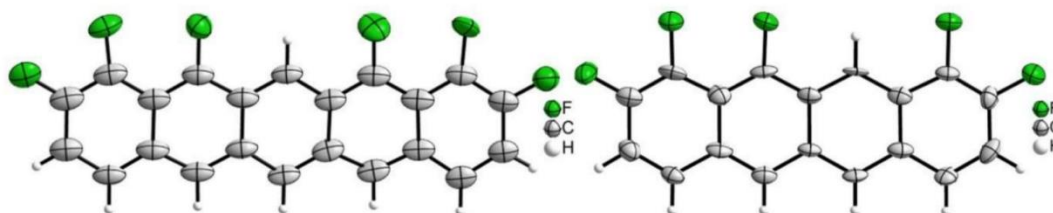
FT-IR: neat; $\tilde{\nu}$ = 3054 (w), 3023 (w), 1653 (w), 1595 (w), 1521 (w), 1493 (s), 1444 (w), 1404 (w), 1351 (w), 1312 (w), 1261 (w), 1086 (m), 1033 (m), 987 (s), 919 (w), 903 (m), 866 (w), 838 (m), 793 (w), 763 (s), 740 (w), 699 (s), 652 (w), 613 (w), 579 (w), 536 (w), 470 (w), 453 (w) cm^{-1} .

m.p.: 135 °C (CH_2Cl_2).

7. Crystal Structures

7.1 1,2,10,11,12,14-Hexafluoropentacene / 1,2,9,10,11-Pentafluorotetracene

Table 1: Selected crystallographic data and details of the structur determination for **90** and **91**.^[100]



Compound	F ₆ PEN 90 *	F ₅ TET 91
CCDC number	1998747	1998748
Empirical formula	C ₂₂ H ₈ F ₆	C ₁₈ H ₇ F ₅
Molar mass [g/mol]	386.28	318.24
Space group (No.)	<i>Pn</i> (7)	<i>Pn</i> (7)
<i>a</i> [Å]	6.8140(14)	6.7840(8)
<i>b</i> [Å]	3.6768(4)	3.6780(4)
<i>c</i> [Å]	29.714(5)	25.031(3)
β [°]	94.875(14)	94.241(10)
<i>V</i> [Å ³]	741.8(2)	622.86(13)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{calc.}$ [g/cm ³]	1.730	1.697
$\rho_{exp.}$ [g/cm ³]	1.722(16)**	not measured
μ [mm ⁻¹]	1.340	1.321
Color	blue	orange
Crystal habitus	needle	needle
Crystal size [mm ³]	0.100 x 0.020 x 0.001	0.080 x 0.010 x 0.002
<i>T</i> [K]	100	100
λ [Å]	1.54186 (Cu-K α)	1.54186 (Cu-K α)
θ range [°]	5.979 to 40.862	3.541 to 66.566
	$-5 \leq h \leq 5$	$-8 \leq h \leq 8$
Range of MILLER indices	$-3 \leq k \leq 3$	$-4 \leq k \leq 1$
	$-24 \leq l \leq 24$	$-29 \leq l \leq 29$
Absorption correction	multi-scan	multi-scan

T_{min}, T_{max}	0.1024, 1.0000	0.902, 0.997
R_{int}, R_{σ}	0.1059, 0.0805	0.0808, 0.0777
Completeness of the data set	0.970	0.972
No. of measured reflections	1703	10553
No. of independent reflections	764	2082
No. of parameters	253	218
No. of restraints	534	5
S (all data)	0.836	0.911
$R(F)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.1756, 0.1915	0.0627, 0.1116
$wR(F^2)$ ($I \geq 2\sigma(I)$, all data)	0.4348, 0.4641	0.1491, 0.1682
FLACK parameter x	2.7(10)***	0.17(12)
Extinction coefficient	not refined	not refined
$\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ [e/Å ³]	0.826, -0.684	0.332, -0.319

* Due to the crystal quality only a heavily restrained refinement was possible.

** The density of F₆PEN **90** was measured using the automated gas displacement pycnometry system AccuPyc II 1340 (MICROMERITICS) with a calibrated 0.1 cm³ sample holder and helium gas as the displacement gas. A total sample mass of 7.0 mg was used. The number of preliminary purges was set to 30, while the subsequent density measurements were performed 100 times with measurement averaging. The density of the sample was determined at 295 K.

*** Not representative due to the quality of the dataset.

8. Literatur

- [1] S. J. Benight, C. Wang, J. B. Tok, Z. Bao, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, 1961–1977.
- [2] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4971–5004.
- [3] N. K. Patel, S. Cinà, J. H. Burroughes, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2002**, 8, 346–361.
- [4] L. Zhou, A. Wanga, S.-C. Wu, J. Sun, S. Park, T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 83502.
- [5] I. Meager, M. Nikolka, B. C. Schroeder, C. B. Nielsen, M. Planells, H. Bronstein, J. W. Rumer, D. I. James, R. S. Ashraf, A. Sadhanala, P. Hayoz, J.-C. Flores, H. Sirringhaus, I. McCulloch, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 7109–7115.
- [6] T. Sekitani, U. Zschieschang, H. Klauk, T. Someya, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 1015–1022.
- [7] R. W. I. de Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, V. Podzorov, *Phys. Status Solidi* **2004**, 201, 1302–1331.
- [8] J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452–483.
- [9] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. Da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 926–952.
- [10] C. Reese, Z. Bao, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 329–333.
- [11] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539–541.
- [12] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 397, 121–128.
- [13] D. B. Romero, M. Schaer, J. L. Staehli, L. Zuppiroli, G. Widawski, M. Rawiso, B. François, *Solid State Commun.* **1995**, 95, 185–189.
- [14] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1737–1750.
- [15] I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Shkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinyc, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 328–333.
- [16] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature* **1999**, 401, 685–688.
- [17] T. Yamamoto, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2224–2225.
- [18] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1–25.
- [19] G. Horowitz, F. Garnier, A. Yassar, R. Hajlaoui, F. Kouki, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 52–54.

- [20] G. Horowitz, B. Bachet, A. Yassar, P. Lang, F. Demanze, J.-L. Fave, F. Garnier, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1337–1341.
- [21] M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 12110.
- [22] M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 984–985.
- [23] E. V. Tsiper, Z. G. Soos, W. Gao, A. Kahn, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 360, 47–52.
- [24] R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67, 121–123.
- [25] E. Frankevich, Y. Maruyama, H. Ogata, Y. Achiba, K. Kikuchi, *Solid State Commun.* **1993**, 88, 177–181.
- [26] V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 3504–3506.
- [27] V. Podzorov, V. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 1739–1741.
- [28] A. M. van de Craats, J. M. Warman, A. Fechtenkötter, J. D. Brand, M. A. Harbison, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1469–1472.
- [29] R. D. Gould, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 156, 237–274.
- [30] Y. Ruiz-Morales, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 11283–11308.
- [31] N. Karl, *Crystals, Growth, Properties and Applications*, 4. Aufl., (Ed.: H. C. Freyhardt), Springer, Berlin, **1980**.
- [32] J. Luo, H. Hart, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4833–4836.
- [33] J. Netka, S. L. Crump, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1189–1199.
- [34] S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2003**, 5, 4245–4248.
- [35] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639–665.
- [36] J. M. Robertson, V. C. Sinclair, J. Trotter, *Acta Cryst.* **1961**, 14, 697–704.
- [37] C. Goldmann, S. Haas, C. Krellner, K. P. Pernstich, D. J. Gundlach, B. Batlogg, *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 2080–2086.
- [38] H. Moon, R. Zeis, E.-J. Borkent, C. Besnard, A. J. Lovinger, T. Siegrist, C. Kloc, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15322–15323.
- [39] I. Tanimoto, K. Kushioka, T. Kitagawa, K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 3586–3591.
- [40] J. A. R. P. Sarma, G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 222–228.
- [41] Z. Chen, P. Müller, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2006**, 8, 273–276.
- [42] E. P. Goodings, D. A. Mitchard, G. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 1310–1314.
- [43] W. Ried, F. Anthöfer, *Angew. Chem.* **1953**, 65, 601.

- [44] O. Berg, E. L. Chronister, T. Yamashita, G. W. Scott, R. M. Sweet, J. Calabrese, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2451–2459.
- [45] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 664–672.
- [46] A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2006**, 1179–1181.
- [47] A. Maliakal, K. Raghavachari, H. Katz, E. Chandross, T. Siegrist, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4980–4986.
- [48] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3399–3412.
- [49] R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 705–711.
- [50] T. Minakata, Y. Natsume, *Synth. Met.* **2005**, *153*, 1–4.
- [51] Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Trans. Electron Devices* **1997**, *44*, 1325–1331.
- [52] J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2542–2544.
- [53] J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15–18.
- [54] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482–9483.
- [55] H. C. Montgomery, *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 2971–2975.
- [56] J. H. Schön, C. Kloc, B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2473–2475.
- [57] J. Schwaben, N. Münster, M. Klues, T. Breuer, P. Hofmann, K. Harms, G. Witte, U. Koert, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13758–13771.
- [58] M. L. Tang, Z. Bao, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 446–455.
- [59] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138–8140.
- [60] M. Klues, G. Witte, *CrystEngComm* **2018**, *20*, 63–74.
- [61] R. P. Bula, I. M. Oppel, H. F. Bettinger, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3538–3542.
- [62] B. Shen, T. Geiger, R. Einholz, F. Reicherter, S. Schundelmeier, C. Maichle-Mössmer, B. Speiser, H. F. Bettinger, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3149–3158.
- [63] C. C. Mattheus, A. B. Dros, J. Baas, A. Meetsma, J. L. de Boer, T. T. M. Palstra, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, *57*, 939–941.
- [64] M. J. Kang, I. Doi, H. Mori, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1222–1225.
- [65] M. Abe, T. Mori, I. Osaka, K. Sugimoto, K. Takimiya, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5049–5057.
- [66] M. Sawamoto, M. J. Kang, E. Miyazaki, H. Sugino, I. Osaka, K. Takimiya, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 3810–3824.

- [67] K. Niimi, M. J. Kang, E. Miyazaki, I. Osaka, K. Takimiya, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3430–3433.
- [68] K. Kawabata, S. Usui, K. Takimiya, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 195–206.
- [69] A. Hinderhofer, U. Heinemeyer, A. Gerlach, S. Kowarik, R. M. J. Jacobs, Y. Sakamoto, T. Suzuki, F. Schreiber, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 194705.
- [70] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718–747.
- [71] E. Clar, C. T. Ironside, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 150.
- [72] A. Halleux, R. H. Martin, G. S. D. King, *Helv. Chim. Acta* **1958**, *129*, 1177–1183.
- [73] W. Hendel, Z. H. Khan, W. Schmidt, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1127–1134.
- [74] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900–9930.
- [75] C. Kübel, K. Eckhardt, V. Enkelmann, G. Wegner, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 879–886.
- [76] P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 510–513.
- [77] A. Stabel, P. Herwig, K. Müllen, J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609–1611.
- [78] A. Fechtenkötter, K. Saalwächter, M. A. Harbison, K. Müllen, H. W. Spiess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3039–3042.
- [79] W. Pisula, Ž. Tomović, C. Simpson, M. Kastler, T. Pakula, K. Müllen, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4296–4303.
- [80] K. Y. Amsharov, M. A. Kabdulov, M. Jansen, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 6328–6335.
- [81] K. Y. Amsharov, M. A. Kabdulov, M. Jansen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 5868–5871.
- [82] O. Allemann, S. Duttwyler, P. Romanato, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *Science* **2011**, *332*, 574–577.
- [83] K. Fuchibe, H. Jyono, M. Fujiwara, T. Kudo, M. Yokota, J. Ichikawa, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12175–12185.
- [84] K. Fuchibe, Y. Mayumi, N. Zhao, S. Watanabe, M. Yokota, J. Ichikawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7825–7828.
- [85] N. Suzuki, T. Fujita, K. Y. Amsharov, J. Ichikawa, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12948–12951.
- [86] K. Y. Amsharov, P. Merz, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 5445–5448.
- [87] K. Y. Amsharov, M. A. Kabdulov, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4594–4597.
- [88] A.-K. Steiner, K. Y. Amsharov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14732–14736.
- [89] M. Kolmer, R. Zuzak, A. K. Steiner, L. Zajac, M. Engelund, S. Godlewski, M. Szymonski, K. Amsharov, *Science* **2019**, *363*, 57–60.
- [90] S. Clair, D. G. de Oteyza, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4717–4776.
- [91] L. Grill, S. Hecht, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 115–130.

- [92] L. Li, S. Mahapatra, D. Liu, Z. Lu, N. Jiang, *ACS Nano* **2021**, *15*, 3578–3585.
- [93] Q. Sun, R. Zhang, J. Qiu, R. Liu, W. Xu, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1705630.
- [94] Q. Fan, C. Wang, Y. Han, J. Zhu, W. Hieringer, J. Kuttner, G. Hilt, J. M. Gottfried, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4668–4672.
- [95] Q. Fan, D. Martin-Jimenez, S. Werner, D. Ebeling, T. Koehler, T. Vollgraff, J. Sundermeyer, W. Hieringer, A. Schirmeisen, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 894–899.
- [96] J. Li, M. Wang, S. Ren, X. Gao, W. Hong, H. Li, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 10496–10500.
- [97] P. E. Hofmann, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, Marburg (Lahn), **2020**.
- [98] A. L. C. Schiller, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, Marburg (Lahn), **2017**.
- [99] Y. Grell, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, Marburg (Lahn), **2017**.
- [100] P. E. Hofmann, M. W. Tripp, D. Bischof, Y. Grell, A. L. C. Schiller, T. Breuer, S. I. Ivlev, G. Witte, U. Koert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16501–16505.
- [101] K. Araki, T. Katagiri, M. Inoue, *J. Fluor. Chem.* **2014**, *157*, 41–47.
- [102] J. Yin, D. S. Zarkowsky, D. W. Thomas, M. M. Zhao, M. A. Huffman, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1465–1468.
- [103] R. E. Dolle, S. J. Schmidt, L. I. Kruse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 904–905.
- [104] B. Ghaffari, S. M. Preshlock, D. L. Plattner, R. J. Staples, P. E. Maligres, S. W. Krska, R. E. Maleczka, M. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14345–14348.
- [105] F. Zhang, L. Wang, S.-H. Chang, K.-L. Huang, Y. Chi, W.-Y. Hung, C.-M. Chen, G.-H. Lee, P.-T. Chou, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7111–7119.
- [106] E. Marzi, J. Gorecka, M. Schlosser, *Synthesis* **2004**, *10*, 1609–1618.
- [107] T. Verheyen, L. van Turnhout, J. K. Vandavasi, E. S. Isbrandt, W. M. de Borggraeve, S. G. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6869–6874.
- [108] J. K. Vandavasi, X. Hua, H. B. Halima, S. G. Newman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15441–15445.
- [109] C. Brütting, O. Kataeva, A. W. Schmidt, H.-J. Knölker, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 3288–3300.
- [110] C.-H. Ip, *Bachelorarbeit*, Philipps-Universität Marburg, Marburg (Lahn), **2018**.
- [111] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1977**.
- [112] J. P. Deville, V. Behar, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4097–4098.
- [113] J. Auerbach, S. M. Weinreb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 298–299.
- [114] M. W. Tripp, U. Koert, *Beilstein J. Org. Chem.* **2020**, *16*, 2136–2140.

- [115] M. Kobayashi, O. Omae, K. Ohkubo, Y. Gao, *PCT Int. Appl.* **2005**, WO 2005042445 A2 20050512.
- [116] A. P. Krapcho, Z. Getahun, *Synth. Commun* **1985**, *15*, 907–910.
- [117] J. Wang, L. M. Leung, *Dyes Pigment.* **2013**, *99*, 105–115.
- [118] K. Menzel, E. L. Fisher, L. Dimichele, D. E. Frantz, T. D. Nelson, M. H. Kress, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2188–2191.
- [119] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 6. Aufl., Elsevier/Butterworth-Heinemann, Amsterdam, Boston, **2009**.
- [120] W. E. Parham, R. M. Piccirilli, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1268–1269.
- [121] P. E. Eaton, G. R. Carlson, J. T. Lee, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4071–4073.
- [122] J. M. Casas-Solvas, T. J. Mooibroek, S. Sandramurthy, J. D. Howgego, A. P. Davis, *Synlett* **2014**, *25*, 2591–2594.
- [123] R. Akita, K. Kawanishi, T. Hamura, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3094–3097.
- [124] I. Kaur, N. N. Stein, R. P. Kopreski, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3424–3425.
- [125] D. Bischof, *Masterarbeit*, Philipps-Universität Marburg, Marburg (Lahn), **2019**.
- [126] I. Meyenburg, T. Breuer, A. Karthäuser, S. Chatterjee, G. Witte, W. Heimbrod, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 3825–3831.
- [127] Y. Takeyama, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2273–2278.
- [128] G. Yoshikawa, T. Miyadera, R. Onoki, K. Ueno, I. Nakai, S. Entani, S. Ikeda, D. Guo, M. Kiguchi, H. Kondoh, T. Ohta, K. Saiki, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 2518–2522.
- [129] T. Schwieger, X. Liu, D. Olligs, M. Knupfer, T. Schmidt, *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 5596–5600.
- [130] M. W. Tripp, D. Bischof, M. Dreher, G. Witte, U. Koert, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 1295–1304.
- [131] J. Mohr, M. Durmaz, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 1108–1111.
- [132] K. Kanemoto, S. Yoshida, T. Hosoya, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 85–88.
- [133] S. Yoshida, Y. Sugimura, Y. Hazama, Y. Nishiyama, T. Yano, S. Shimizu, T. Hosoya, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16613–16616.
- [134] I. Cikotiene, R. Buksnaitiene, R. Sazinas, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 706–717.
- [135] I. Cikotiene, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2570–2572.
- [136] Y. Yang, Y. Lin, Y. Rao, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2874–2877.
- [137] F. Wagner, K. Harms, U. Koert, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5670–5673.
- [138] T. Okabayashi, A. Iida, K. Takai, Y. Nawate, T. Misaki, Y. Tanabe, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8142–8145.
- [139] D. H. R. Barton, D. Crich, A. Löbberding, S. Z. Zard, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2329–2338.

- [140] M. Kosugi, T. Ogata, M. Terada, H. Sano, T. Migita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 3657–3658.
- [141] T. Takahashi, S. Li, W. Huang, F. Kong, K. Nakajima, B. Shen, T. Ohe, K. Kanno, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 7967–7977.
- [142] F. Himmelsbach, G. Dahmann, T. von Ruden, T. Metz, US005977102A, **1997**.
- [143] T. Wixe, C.-J. Wallentin, M. T. Johnson, P. Fristrup, S. Lidin, K. Wärnmark, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 14963–14969.
- [144] K. Tago, H. Kogen, *Org. Lett.* **2000**, 2, 1975–1978.
- [145] X. Tao, W. Li, X. Ma, X. Li, W. Fan, L. Zhu, X. Xie, Z. Zhang, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 8401–8409.
- [146] T. Horaguchi, N. Hosokawa, K. Tanemura, T. Suzuki, *J. Heterocyclic Chem.* **2002**, 39, 61–67.
- [147] K. Ghosh, S. Ranjit, D. Mal, *Tetrahedron Lett.* **2015**, 56, 5199–5202.
- [148] C. Zhang, Y. Zhou, J. Huang, C. Tu, X. Zhou, G. Yin, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, 16, 6316–6321.
- [149] S. Grosjean, Z. Hassan, C. Wöll, S. Bräse, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 1446–1460.
- [150] Q. Fan, L. Yan, M. W. Tripp, O. Krejčí, S. Dimosthenous, S. R. Kachel, M. Chen, A. S. Foster, U. Koert, P. Liljeroth, J. M. Gottfried, *Science* **2021**, 372, 852–856.
- [151] F. Schlütter, T. Nishiuchi, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1538–1542.
- [152] O. Deniz, C. Sánchez-Sánchez, T. Dumsloff, X. Feng, A. Narita, K. Müllen, N. Kharche, V. Meunier, R. Fasel, P. Ruffieux, *Nano Lett.* **2017**, 17, 2197–2203.
- [153] N. Merino-Díez, A. Garcia-Lekue, E. Carbonell-Sanromà, J. Li, M. Corso, L. Colazzo, F. Sedona, D. Sánchez-Portal, J. I. Pascual, D. G. de Oteyza, *ACS Nano* **2017**, 11, 11661–11668.
- [154] F. Leroux, T. U. Hutschenreuter, C. Charrière, R. Scopelliti, R. W. Hartmann, *Helv. Chim. Acta* **2003**, 86, 2671–2686.
- [155] A. Patel, S. Y. Sharp, K. Hall, W. Lewis, M. F. G. Stevens, P. Workman, C. J. Moody, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, 14, 3889–3905.
- [156] B. N. Boden, K. J. Jardine, A. C. W. Leung, M. J. MacLachlan, *Org. Lett.* **2006**, 8, 1855–1858.
- [157] M. V. Bhatt, *Tetrahedron* **1964**, 20, 803–821.
- [158] B. Alameddine, R. S. Anju, S. Shetty, N. Baig, F. Al-Sagheer, S. Al-Mousawi, T. A. Jenny, *New J. Chem.* **2017**, 41, 6025–6032.
- [159] T. Korenaga, T. Kosaki, R. Fukumura, T. Ema, T. Sakai, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4915–4917.
- [160] V. Girijavallabhan, C. Alvarez, F. G. Njoroge, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6442–6446.

- [161] S.-T. Huang, I.-J. Hsei, C. Chen, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 6106–6119.
- [162] G. J. P. Perry, J. M. Quibell, A. Panigrahi, I. Larrosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11527–11536.
- [163] E. Fillion, V. É. Trépanier, J. J. Heikkinen, A. A. Remorova, R. J. Carson, J. M. Goll, A. Seed, *Organometallics* **2009**, *28*, 3518–3531.
- [164] G. A. Kraus, N. Zhang, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5644–5646.
- [165] T. Sakamoto, Y. Kondo, N. Miura, K. Hayashi, H. Yamanaka, *Heterocycles* **1986**, *24*, 2311–2314.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation

„Synthese partiell fluorierter Acene, DNTTs und Monomere für *on-surface*-Synthesen“

selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe Dritter angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Dritte waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der Dissertation nicht beteiligt; insbesondere habe ich hierfür nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden. Mit dem Einsatz von Software zur Erkennung von Plagiaten bin ich einverstanden.

Ort/Datum

Unterschrift